

Organische Chemie

Bildungsenthalpien, thermische Stabilität und Struktur von Tetraalkyl -1, 2-diphenylethanen

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von

GÜNTER KRATT

aus Tuttlingen

1981

Organische Chemie
Brennungsenthalpien, thermische Stabilität und
Struktur von Tetraalkyl- 1, 2-diphenylethanen
INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Doktorgrades
an der
Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.
vorgelegt von
GERT KLARAT
aus Tübingen
1961

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Organische Chemie

Bildungsenthalpien, thermische Stabilität und Struktur von Tetraalkyl -1, 2-diphenylethanen

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von

GÜNTER KRATT

aus Tuttlingen

1981

Dekan: Prof. Dr. H. Vahrenkamp

Leiter der Arbeit: Prof. Dr. C. Rüchardt

Referent: Prof. Dr. C. Rüchardt

Korreferent: Prof. Dr. K. Friedrich

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses:

26. Nov. 1981



Die vorliegende Arbeit wurde angefertigt auf Anregung und unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Christoph Rüchardt

im Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Zeit von August 1976 bis Oktober 1981.

Meinem hochverehrten Lehrer danke ich herzlich für sein stetes Interesse, die vielen Anregungen und die großzügige Förderung meiner Arbeit.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die gute Zusammenarbeit; besonders möchte ich Herrn Dr. H.-D. Beckhaus für seine ständige Diskussionsbereitschaft und die kritische Durchsicht des Manuskripts danken.

Für ihre wertvolle Hilfe danke ich Frl. I. Berger und Herrn F. Schillinger (Synthesen), Frau K. Lay (Verbrennungsexperimente), Frl. P. Faller (Kraftfeldrechnungen), Herrn E. Hickl (DSC-Messungen) und Herrn W. Glampe (Anfertigung der Zeichnungen).

Herrn Dr. E. Schaller (Gödecke AG, Freiburg) danke ich für die unbürokratische Durchführung der CI-MS- und GC-MS-Analysen und Herrn Prof. Dr. H.J. Lindner für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Teile der Arbeit wurden in folgender Publikation veröffentlicht:

H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselmann, C. Rüchardt,
B. Kitschke und H.J. Lindner, Chem. Ber. 113, 3441 (1980).

Energiewerte sollen nach DIN-Blatt 1301 in Einheiten von
Joule (J) angegeben werden.

Um Vergleiche mit früheren Arbeiten zu erleichtern, wird in
dieser Arbeit die Einheit Kilokalorie (kcal) verwendet
(1 kcal = 4.184 kJ).

MEINEN ELTERN

INHALT

A THEORETISCHER TEIL

1.	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Radikalbildung durch homolytische Bindungsspaltung	1
1.2	Molekülspannung	2
1.3	Einflüsse von Substituenten auf die Geschwindigkeit der Thermolyse hochsubstituierter Ethane	3
1.4	Grundzustandsspannung und Struktur	6
1.5	Problemstellung	7
2.	Synthesen	8
2.1	Synthesemöglichkeiten für Tetraalkyl-diphenylethane	8
2.2	Charakterisierung der Diphenylethane	24
3.	Kinetische Messungen der Thermolysen der Tetraalkyl-diphenylethane	33
3.1	GC-Methode	35
3.2	UV-Methode	36
3.3	DSC-Methode	39
3.4	Meßergebnisse der Thermolysen	46
3.5	Test auf Vergleichbarkeit extrapolierter $\Delta G^\ddagger$ -Werte	48
4.	Thermochemische Messungen, Spannungsenthalpie	49
4.1	Verbrennungswärmen	49
4.2	Sublimationsenthalpien	56
4.3	Schmelzenthalpien	59
4.4	Abschätzung der Verdampfungsenthalpien der Ethane <u>1</u> - <u>2</u> , Sublimationsenthalpien	60
4.5	Spannungsenthalpien	61

5.	EFF-Rechnungen	64
5.1	Berechnungen anhand von zwei Kraftfeldern	64
5.2	Vergleich von berechneten und gemessenen Enthalpiewerten	67
5.3	Strukturdaten aus EFF-Rechnungen und Röntgen- strukturanalysen	68
5.4	Rotationsbarrieren der Tetraalkyl-diphenyl- ethane <u>10</u> - <u>18</u>	74
6.	Diskussion und Interpretation	82
6.1	Thermolabilität und Spannung	82
6.2	Der α -Phenyleffekt	97
6.3	Struktur und Spannung	101
7.	Zusammenfassung	108
B	EXPERIMENTELLER TEIL	
8.	Synthesen	113
8.1	Darstellung der Ketone	113
8.2	Weitere Ausgangsverbindungen	114
8.3	Darstellung der Benzylalkohole	115
8.4	Darstellung der Benzylhalogenide	119
8.5	Dicyclopropyl-(4-tert.butylphenyl)-carbonyl- methylether	120
8.6	Dimerisierung über die Benzylalkohole	121
8.7	Darstellung von 2,3-Dimethyl-2,3-diphenyl- butan (<u>10</u>)	132
8.8	Vergebliche Dimerisierungsversuche	132
8.9	Reinigung der Ethane, Reinheitsbestimmung	141
9.	Kinetische Messungen	143
9.1	GC-Methode	143
9.2	UV-Methode	146
9.3	DSC-Methode	150
9.4	Fehlerbetrachtung	154

10.	Thermochemische Messungen	157
10.1	Verbrennungswärmen	157
10.2	Bestimmung von Sublimationsenthalpien nach der Überführungsmethode	168
10.3	Bestimmung der Schmelzenthalpien der Diphenylethane <u>1</u> - <u>2</u>	172
11.	EFF-Rechnungen	174
C	ANHANG	
12.1	Bezeichnung der Enthalpiegrößen	175
12.2	Tabellen zu den Verbrennungsexperimenten	175
12.3	Tabellen zu den Berechnungen der Rotations- barrieren	198
	Literaturverzeichnis	203

A

THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung und Problemstellung

1.1 Radikalbildung durch homolytische Bindungsspaltung

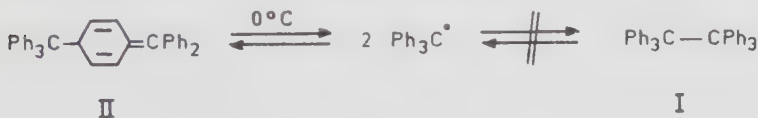
Seit der Entdeckung des Triphenylmethyl-Radikals durch Gomberg¹⁾ hat sich die Chemie freier Radikale^{2, 3)} zu einem wichtigen Teil der organischen Chemie entwickelt.

Unter den verschiedenen Möglichkeiten zur Erzeugung von Kohlenstoffradikalen ist die Thermolyse von C-C-Einfachbindungen eine der einfachsten und ältesten⁴⁾.



Schon früh wurde daher die Frage nach den Faktoren gestellt, die die Stabilität einer C-C-Bindung beeinflussen.

Während das Gomberg'sche Hexaphenylethan I, das spätere Untersuchungen⁵⁾ als das Jacobson'sche Dimere⁶⁾ auswiesen, bereits bei 0°C mit einer Halbwertszeit von einer Stunde in Radikale zerfällt⁷⁾, zeigt Ethan diese Tendenz erst bei 690°C⁸⁾.



$$H_D \approx 12 \text{ kcal/mol}^{7)}$$



$$H_D = 88 \text{ kcal/mol}^{8)}$$

Der Unterschied von 76 kcal/mol in den Bindungsdissoziationsenthalpien bedeutet, daß sich die Zerfallsgeschwindigkeiten, bezogen auf die gleiche Temperatur, etwa um einen Faktor 10^{30} unterscheiden.

Schon Ziegler erkannte, daß neben der Resonanzstabilisierung der Radikale noch ein weiterer Effekt - die 'sterische Beschleunigung' - eine Rolle spielen muß⁴⁾. Dies steht im Einklang mit dem später von Rüchardt entwickelten Konzept zur Deutung unterschiedlicher Reaktivität auf der Basis von Grundzustandseffekten^{9, 10)}.

Inzwischen wurde für eine große Zahl hochverzweigter Kohlenwasserstoffe die Kinetik der Thermolyse untersucht mit dem Ziel, sterische und elektronische Effekte bei der homolytischen Spaltung der schwächsten Bindung zu unterscheiden und quantitativ zu fassen¹¹⁾.

1.2 Molekülspannung

Bei der Thermolyse von alkylsubstituierten Ethanen R_3C-CR_3 wird eine starke Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Größe der Gruppen R gefunden¹¹⁾.

Die Erklärung hierfür sind die repulsiven Wechselwirkungen von Kernen und Bindungselektronen¹²⁾ und vor allem die nichtbindenden Wechselwirkungen¹³⁾, die den Grundzustand destabilisieren. Alle diese Wechselwirkungen lassen sich unter dem Begriff Spannung zusammenfassen.

Um quantitative Aussagen über die Spannung machen zu können, muß ein Bezugspunkt gewählt, d.h. die Spannung $H_S = 0$ definiert werden. In dieser Arbeit wurde dafür die Methode 'single conformation' von Schleyer¹⁴⁾ ergänzt mit Werten von Beckhaus¹⁵⁾ gewählt. Danach werden n-Alkane in ihrer günstigsten Konformation (all-anti-Konformation) als spannungsfrei betrachtet. Aus dieser Definition resultieren Gruppeninkremente, mit denen sich Normalbildungsenthalpien ΔH_f^N hypothetisch ungespannter Verbindungen berechnen lassen.

Die Spannung läßt sich damit als Unterschied der Standardbildungsenthalpie einer Verbindung $\Delta H_f^O(g)$ und der ihrer spannungsfreien Referenzgeometrie¹⁶⁾ ΔH_f^N beschreiben. Beide Enthalpiewerte beziehen sich auf den Gaszustand.

$$H_S = \Delta H_f^O(g) - \Delta H_f^N$$

$\Delta H_f^0(g)$ läßt sich entweder direkt über thermochemische Messungen bestimmen oder aber durch Kraftfeldrechnungen¹⁷⁾ berechnen. Leider existieren für gespannte, offenkettige Kohlenwasserstoffe nur sehr wenig experimentelle Werte. Deshalb sind Kraftfelder bisher noch kaum auf ihre Anwendbarkeit für diese Verbindungskategorie untersucht worden.

1.3 Einflüsse von Substituenten auf die Geschwindigkeit der Thermolyse hochsubstituierter Ethane

1.3.1 Substituenteneinfluß auf den Grundzustand

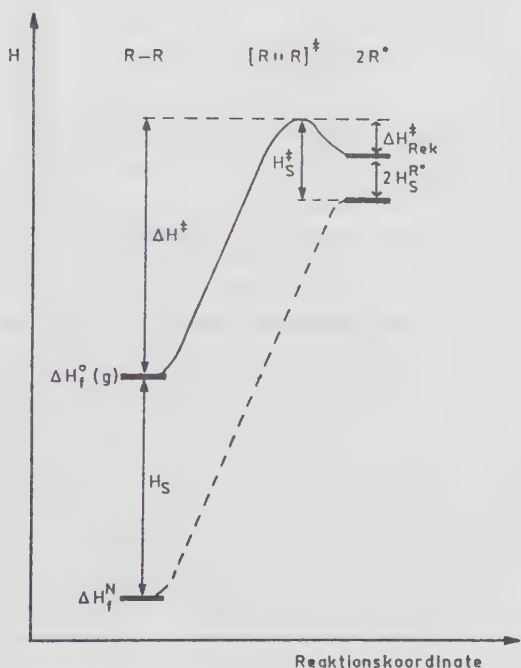
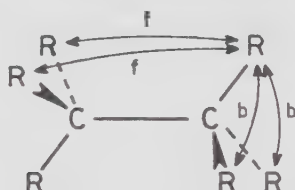


Abb. 1-1 Enthalpiediagramm für die Thermolyse alkylsubstituierter Ethane ($R-R \rightarrow 2 R^\bullet$). Die gestrichelte Linie gilt für den ungespannten Fall.

Die Thermolysegeschwindigkeit hochsubstituierter Ethane wird, wie bereits erwähnt, wesentlich durch Destabilisierung des Grundzustands durch die Spannung beeinflusst. Dies geht anschaulich aus Abb. 1-1 hervor.

Im Verlauf des Thermolyseprozesses wird Spannung abgebaut. Sowohl die Wechselwirkungen zwischen Substituenten an den unterschiedlichen C-Atomen der zentralen Bindung (front-strain¹⁸⁾) als auch zwischen geminalen Substituenten am selben zentralen C-Atom (back-strain¹⁹⁾) lassen nach.



Eine quantitative Abgrenzung der beiden Effekte ist nicht möglich, da sie sich gegenseitig verstärken²⁰⁾. Der Vergleich mit der Azoalkanthermolyse²¹⁾ (nur back-strain) zeigt jedoch, daß bei den Ethanen der front-strain die entscheidende Rolle spielt²²⁾.

Untersuchungen an vier- und sechsfach substituierten Ethanen ergaben lineare Zusammenhänge zwischen der freien Aktivierungsenthalpie der Dissoziation $\Delta G^\ddagger$ und der Spannung H_S ¹¹⁾. Dies soll am Beispiel der Hexaalkylethane verdeutlicht werden (s. Tab. 1-1 und Abb. 1-2).

Tab. 1-1 Spannungsenthalpien und freie Aktivierungsenthalpien einiger Hexaalkylethane $R^1R^2R^3C-CR^1R^2R^3$

R^1	R^2	R^3	H_S a)	$\Delta G^\ddagger (300^\circ C)$ [kcal/mol]	Lit.
CH_3	CH_3	CH_3	6.9	60	23, 24)
CH_3	CH_3	C_2H_5	12.3	55.3	24)
CH_3	C_2H_5	C_2H_5	20.3	50.2	24)
C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	32.6	42.8	24)

a) aus Kraftfeldrechnungen (MM2²⁵⁾)

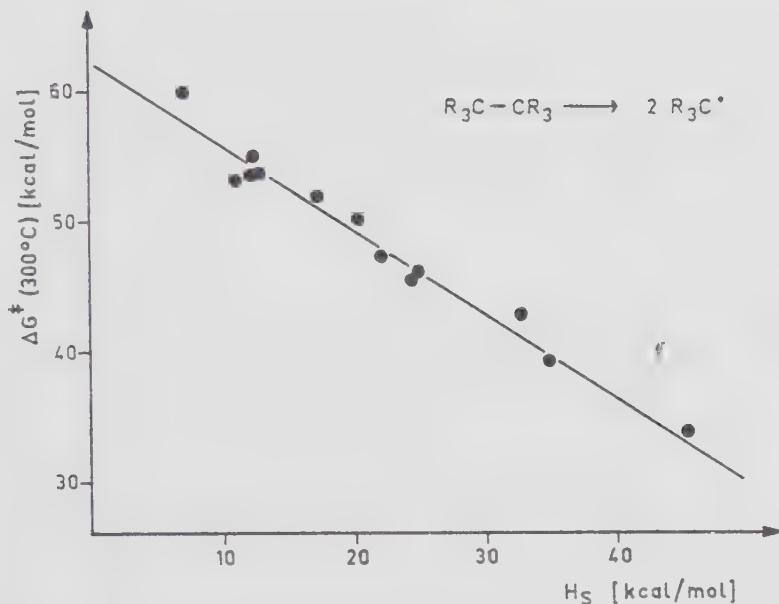


Abb. 1-2 Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger(300^\circ C)$ der Thermolyse der Hexaalkylethane und ihrer Spannungsenthalpie H_S ²⁴⁾

$$\Delta G^\ddagger(300^\circ C) = 62.2(\pm 0.7) - 0.62(\pm 0.03) H_S$$

Die Steigung der Korrelationsgeraden (ca. -0.6) deutet an, daß sich die Spannung nur zu etwa 60 % in einer Erniedrigung von $\Delta G^\ddagger$ niederschlägt; im Übergangszustand verbleiben also noch 40 % der Spannung.

Dies führte zu dem Schluß, daß bei dem umgekehrten Prozeß - der Rekombination der Radikale - eine Aktivierungsbarriere der Rekombination existieren sollte, sofern die Radikale weitgehend ungespannt sind²⁴⁾.

1.3.2 Substituenteneinfluß auf den Übergangszustand

Bei Radikalbildungsreaktionen kann der Übergangszustand durch Substituenten stabilisiert werden, z.B. durch solche, die Spindichte mesomer verteilen. Dies wird deutlich beim Vergleich der Zerfallsgeschwindigkeiten zweier Ethane gleicher Spannung, jedoch einmal mit und einmal ohne stabilisierenden Substituenten (s. Tab. 1-2).

Tab. 1-2 Spannungsenthalpien und freie Aktivierungsenthalpien einiger Ethane $R^1R^2R^3C-CR^1R^2R^3$ mit und ohne radikalstabilisierender Gruppe

R^1	R^2	R^3		$H_S^a)$ kcal/mol	$\Delta G^\ddagger(300^\circ C)$	Lit.
CH ₃	CH ₃	i-C ₅ H ₁₁		12.5	53.8	24)
CN	CH ₃	i-C ₄ H ₉	meso	12.5	44.2	26)
CH ₃	o-C ₆ H ₁₁	H	meso	9.6	59	27)
C ₆ H ₅	i-C ₃ H ₇	H	meso	8.4	47.4	28, 15)

a) aus Kraftfeldrechnungen (MM2²⁵⁾)

Der Betrag der Stabilisierung wird um so größer sein, je ähnlicher der Übergangszustand den Radikalen ist.

1.4 Grundzustandsspannung und Struktur

Die Spannung wirkt sich nicht nur auf die Thermolysegeschwindigkeit einer Verbindung aus, sie beeinflusst auch ihre Geometrie. In hochgespannten Kohlenwasserstoffen konnten sehr stark verzerrte Strukturen beobachtet werden. So sind C-C-Bindungslängen

von mehr als 160 pm und C-C-C-Bindungswinkel in Alkanen von über 120° keine Seltenheit²⁹⁾ und auch bei den Torsionswinkeln wurden starke Abweichungen vom Normalfall (60°) gefunden. Tetra-tert.butyl-ethan beispielsweise weist nach NMR-Untersuchungen und Kraftfeldrechnungen zwischen den vicinalen H-Atomen an den zentralen C-Atomen einen Torsionswinkel von etwa 100° auf³⁰⁾.

1.5 Problemstellung

Einige Verbindungen aus der Reihe der Tetraalkyl-diphenylethane waren bereits von Ziegler³¹⁾, Bartlett³²⁾ und Beckhaus³³⁾ auf ihre thermische Zerfallsneigung hin untersucht worden.



Ausgehend von diesen Ergebnissen war es die Aufgabe dieser Arbeit, weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse zu synthetisieren und die Kinetik der Thermolyse zu untersuchen.

Im Vordergrund sollte jedoch die Bestimmung der Spannungsenthalpien dieser Ethane einerseits durch Kraftfeldrechnungen, vor allem aber durch thermochemische Messungen stehen. Aufgrund der Anforderungen dieser Messungen an Substanzmenge und Reinheit sollte die Synthese in dieser Hinsicht optimiert werden.

Der Zusammenhang zwischen der Spannung und der Zerfallsneigung sollte quantitativ gefaßt werden, um Aussagen über die Resonanzstabilisierung der entstehenden Benzylradikale machen zu können.

Außerdem sollte der Einfluß der Spannung auf die Struktur dieser Verbindungsklasse untersucht werden.

2. Synthesen

2.1. Synthesemöglichkeiten für Tetraalkyl-diphenylethane

Zur Darstellung von sechsfach, symmetrisch substituierten Ethanen existiert in der Literatur eine breite Palette von Synthesemöglichkeiten. Überwiegend werden dabei im letzten Schritt die beiden Molekülhälften R zum Dimeren R-R verknüpft, wobei in vielen Fällen radikalische Zwischenstufen formuliert werden. Ein kleiner Überblick wird in Lit.³³⁾ gegeben.

Nach diesem Prinzip wurde bereits eine Reihe von Tetraalkyl-diphenylethanen synthetisiert^{31, 32, 33)}. Die Reduktion von Benzylalkoholen mit Zink in HBr/Eisessig^{34, 31)} hat sich für diese Verbindungsklasse besonders bewährt³³⁾ und wurde daher auch hier bevorzugt angewandt.

Die Ziegler'sche 'Ethermethode'³⁵⁾ bedient sich der Oxidation einer Benzyl-Kaliumverbindung mit 2,3-Dibrom-2,3-dimethylbutan zum entsprechenden Dibenzyl, wobei das Kalium-organyl aus dem Benzylmethylether mit Kalium erzeugt wird.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der reduktiven Kupplung von Benzylhalogeniden mit Natrium oder Magnesium³⁶⁾ oder mit Übergangsmetallionen in niedrigen Wertigkeitsstufen wie z.B. Chrom(II)³⁷⁾.

Oxidativ lassen sich Alkylbenzole mit Benzyl-H-Atom durch Erhitzen mit Di-tertbutyl-peroxid zu den entsprechenden Diphenylethanen dimerisieren^{38, 39)}.

Auf die letzteren Synthesen wurde in Einzelfällen zurückgegriffen.

Als eine weitere sehr saubere Methode ist auch die Photolyse bzw. Thermolyse der Azoverbindungen beschrieben^{32, 40, 41)}, die jedoch hier wegen des hohen Aufwands bei der Synthese der benötigten tert. Azoverbindungen nicht durchgeführt wurde.

2.1.1 Isomerenzuordnung

Bei unterschiedlichen Alkylresten $R^1 \neq R^2$ enthalten die Diphenylethane zwei Chiralitätszentren, d.h. es existieren eine meso- und eine D,L-Form.

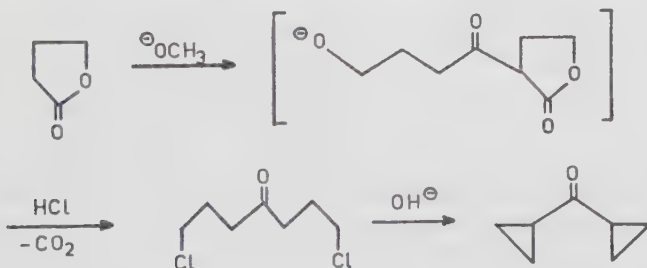
Bei den Dialkyl-diphenylethanen ($RPhCH-CHPhR$) war die meso-Form in Ethanol weniger löslich und ließ sich durch fraktionierte Kristallisation abtrennen²⁸⁾.

In der Reihe der Tetraalkyl-diphenylethane 10 - 18 ($S = H$) ist die Isomerenzuordnung nur für Ethan 13 ($R^1 = CH_3$, $R^2 = i-C_3H_7$) gesichert³²⁾. Jedoch wird auch in dieser Verbindungsklasse jeweils der in Ethanol schwerer löslichen Komponente die meso-Konfiguration zugeordnet^{33, 39)}.

2.1.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die nicht käuflichen aromatischen Ketone wurden durch Friedel-Crafts-Acylierung dargestellt^{42b)}. Oxidation von Adamantan mit konz. Schwefelsäure lieferte Adamantanon⁴³⁾.

Dicyclopropylketon wurde aus γ -Butyrolacton durch Kondensation, saure Lactonspaltung und Decarboxylierung synthetisiert⁴⁴⁾.



Die Benzylalkohole wurden durch Grignard-Reaktion unter Modifizierung einer allgemeinen Arbeitsvorschrift^{42b)} dargestellt. In höherer Verdünnung (1.5 - 2-fache Menge an Ether) und bei

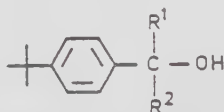
längerer Reaktionsdauer ergaben sich höhere Ausbeuten. Bei Alkoholen mit größeren Resten wurde der Überschuß an Grignard-Reagenz auf bis zu 200 % gesteigert.

Die Benzylhalogenide wurden aus den Benzylalkoholen durch Einleiten von gasförmigem HCl bzw. wässriger HBr-Lösung³³⁾ dargestellt.

2.1.2.1 IR-Spektren der p-tert. Butylphenyl-dialkyl-methanole

In Tab. 2-1 sind die Wellenzahlen der OH-Valenzschwingungen der Alkohole aufgeführt.

Tab. 2-1 Wellenzahlen ν_{OH} der OH-Valenzschwingen der p-tert. Butylphenyl-dialkyl-methanole (in cm^{-1})

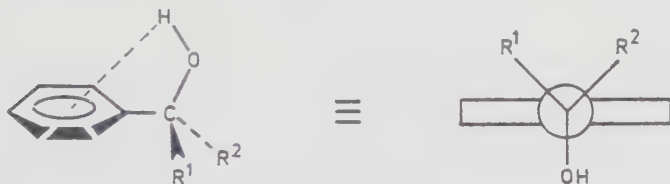


R ¹	R ²	ν_{OH}		R ¹	R ²	ν_{OH}	
		in CCl_4	Film ^{a)}			in CCl_4	Film ^{a)}
CH ₃	CH ₃	3608	-	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3618	3470
CH ₃	C ₂ H ₅	3615	3420	C ₂ H ₅	1-C ₃ H ₇	3618	3460
CH ₃	1-C ₃ H ₇	3608	3410	1-C ₃ H ₇	1-C ₃ H ₇	3618	3460
CH ₃	i-C ₃ H ₇	3605	-	1-C ₄ H ₉	1-C ₄ H ₉	3618	-
CH ₃	i-C ₄ H ₉	3610	3440				

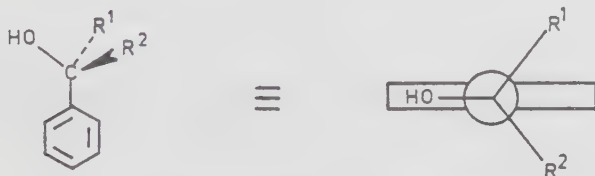
a) angegeben ist $\nu_{\max}$ der Bande (Breite: 500 - 600 cm^{-1})

Die Wellenzahlen liegen bei Messung in CCl_4 (keine intermolekularen Wechselwirkungen) konstant bei 3608 - 3618 cm^{-1} . Dies stimmt mit den Werten überein, die von Tidwell et al⁴⁵⁾ für ähnliche Benzylalkohole gefunden wurden. Er ordnet diese Wellenzahlen Konformeren des Alkohols zu, bei denen sich die Hydroxyl-

gruppe über der Ebene des Phenylrings befindet. In solchen Konformationen können bis zu einem gewissen Ausmaß intramolekulare H-Brücken durch einen Bindungsanteil zwischen Phenylring und Hydroxyl-Proton existieren.



Für sehr große Alkylreste (R^1 und R^2 = tert. Butyl bzw. Neopentyl) wurden von Tidwell⁴⁵⁾ auch Absorptionen für freie OH-Valenzschwingungen bei 3640 cm^{-1} gefunden. In diesem Fall ist aufgrund der sterischen Gegebenheiten eine Konformation begünstigt, bei der die Hydroxylgruppe in der Ringebene liegt^{45, 147)}.



Diese Absorption wurde bei den hier untersuchten Alkoholen nicht beobachtet.

Dagegen zeigen die als Film gemessenen Spektren eine charakteristische Variation der OH-Valenzschwingungen in Abhängigkeit von der Größe der Alkylgruppen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß mit zunehmender Gruppengröße die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen abnimmt.

Abb. 2-1 zeigt den Zusammenhang zwischen der Wellenzahl der OH-Valenzschwingung und der Gruppengröße. Als Maß für die Gruppengröße wurde die Spannung des entsprechenden dimeren Ethans verwendet.

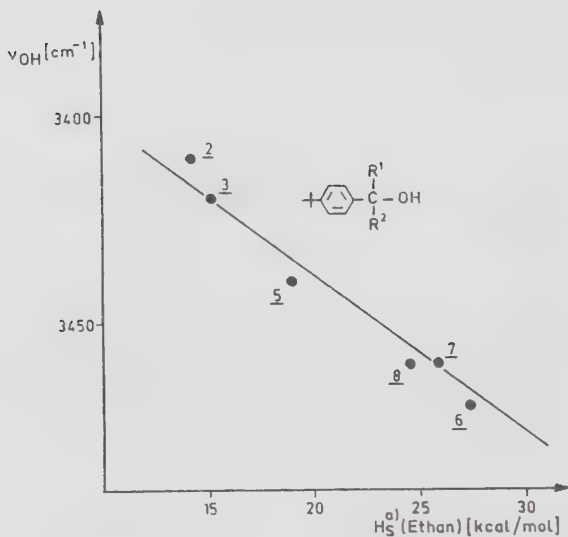


Abb. 2-1 Zusammenhang zwischen der Gruppengröße und der Wellenzahl der OH-Valenzschwingung (Film) der p-tertButylphenyl-dialkyl-methanole

a) nach MM2 berechnete Spannung des entsprechenden Ethans (s. Tab. 5-1)

2.1.3 Übersicht der Dimerisierungsversuche

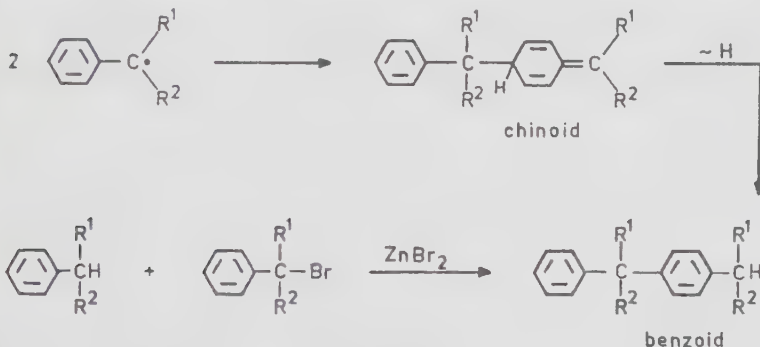
Die Synthesen der Diphenylethane 10 - 18 (S = H) lieferten meist nur mäßige Ausbeuten. Die Isolierung der kristallinen



Produkte erwies sich in einigen Fällen als sehr zeitintensiv, da Kristallisation nur nach mehrmonatigem Stehenlassen des lösungsmittelfreien Rohprodukts erreicht werden konnte.

Ethan 13 ($R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = i\text{-C}_3\text{H}_7$) ließ sich nur noch über die Azoverbindung in 1 % Ausbeute kristallin isolieren³²⁾.

Außerdem können α,p - (bei kleinen Alkylresten z.T. auch α,o -⁴¹⁾) Dimere entstehen, die entweder radikalisch durch α,p -Kupplung zweier Benzylradikale (bis zu 35 % des Diphenylethans⁴¹⁾) mit anschließender H-Wanderung gebildet werden⁴⁶⁾, oder ionisch unter Friedel-Crafts-Bedingungen^{27, 28)}, wie z.B. bei der Reduktion eines Benzylalkohols in HBr/Eisessig mit Zink.

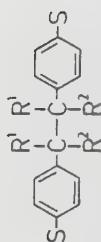


Während Disproportionierungs- und Reduktionsprodukte meist einfach zu entfernen sind, bereitet die vollständige Abtrennung der α,p -Produkte Schwierigkeiten.

Wahrscheinlich verursacht das α,p -Dimere aufgrund guter Lösungseigenschaften für das Diphenylethan auch die Probleme bei der Isolierung der kristallinen Produkte.

Diese Schwierigkeiten sollten sich durch Einführung eines p -Substituenten am Aromaten zumindest teilweise beseitigen lassen. Als mögliche Gruppe bot sich der tert. Butylrest an. Der Einfluß eines p -tert. Butyl-Substituenten auf die Bildung von Benzylradikalen^{47, 48)} und speziell auf die Thermolyse von Tetraalkyl-diphenylethanen ist sehr klein³³⁾ (s. 3.3.3).

Tab. 2-2 Versuche zur Darstellung der Diphenylethane



	R ¹	R ²	S	Lit.	Methode	Ausbeute	Bemerkungen
<u>10</u>	CH ₃	CH ₃	H	38)	C	26 %	unter N ₂ -Atmosphäre: 37 % Ausbeute
<u>1</u>	CH ₃	CH ₃	t.-C ₄ H ₉	49)	A	42 %	-
<u>11</u>	CH ₃	C ₂ H ₅	H	33)	C, A	14, 12 %	meso-Form
<u>2</u>	CH ₃	C ₂ H ₅	t.-C ₄ H ₉	-	A	44 %	kristallines Diastereomerengemisch (1:1)
<u>12</u>	CH ₃	1-C ₃ H ₇	H	-	A	11 %	meso-Form
<u>3</u>	CH ₃	1-C ₃ H ₇	t.-C ₄ H ₉	-	A	42 %	kristallines Diastereomerengemisch ^{a)} (1:1)
<u>13</u>	CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	33) 32)	A D	41 % ~1 %	öliges Diastereomerengemisch meso-Form
<u>4</u>	CH ₃	i-C ₃ H ₇	t.-C ₄ H ₉	-	A	25 %	11 % D,L-Form, 14 % kristallines Diastereomerengemisch
<u>14</u>	CH ₃	i-C ₄ H ₉	H	-	A	9 %	meso-Form
<u>5</u>	CH ₃	i-C ₄ H ₉	t.-C ₄ H ₉	-	A	47 %	kristallines Diastereomerengemisch (1:1)
<u>15</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	33)	A	19 %	6 - 8 % α,p-Dimeres (benzoid)
<u>6</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	t.-C ₄ H ₉	33)	A	51 %	-

<u>16</u>	C_2H_5	$1-C_3H_7$	H	-	A	-	ca. 32 % (GC) α ,p-Dimeres (benzoid)
<u>7</u>	C_2H_5	$1-C_3H_7$	t. C_4H_9	-	A	40 %	kristallines Diastereomergemisch (1:1)
<u>17</u>	$1-C_3H_7$	$1-C_3H_7$	H	31)	A	16-17 %	nach mehrmonatigem Stehenlassen
<u>8</u>	$1-C_3H_7$	$1-C_3H_7$	t. C_4H_9	-	A	48 %	-
<u>18</u>	$1-C_4H_9$	$1-C_4H_9$	H	33)	D,A	48, 37 %	-
<u>9</u>	$1-C_4H_9$	$1-C_4H_9$	t. C_4H_9	-	A	42 %	-
<u>23</u>	C_2H_5	$i-C_4H_9$	H	-	A	-	ca. 34 % (GC) α ,p-Dimeres (benzoid)
<u>20</u>	C_2H_5	$i-C_4H_9$	t. C_4H_9	-	A	-	-
<u>21</u>	$c-C_3H_5$	$c-C_3H_5$	H	33)	A	-	Homomallyl-Umlagerung
	$c-C_3H_5$	$c-C_3H_5$	t. C_4H_9	-	E	-	-
<u>22</u>	Adamantyliden	Adamantyliden	H	33)	B	-	48 % α ,p-Dimeres (chinoid)
	Adamantyliden	t. C_4H_9		-	A,B,B ¹	-	-
<u>19</u>	C_2H_5	$i-C_3H_7$	t. C_4H_9	-	A	-	-

Fußnoten siehe nächste Seite

- A Reduktion des Benzylalkohols in HBr/Eisessig mit Zink³⁴⁾
- B Reduktion des Benzylhalogenids in DMF mit wässriger CrSO_4 -Lösung³⁷⁾
- B¹ Reduktion des Benzylhalogenids in Pentan mit Natrium
- C Erhitzen des Dialkyl-phenylmethans mit Di-tert.butyl-peroxid
- D Thermolyse der Azoverbindung in Petrolether
- E Spaltung des Benzylethers mit Kalium und Oxidation mit 2,3-Dibrom-2,3-dimethyl-butan
- a) nach ^1H - und ^{13}C -NMR auch reine meso-Form möglich (vgl.Text)

Auch die Durchführung der Verbrennungsexperimente wird sicherlich nicht erschwert.

Aus diesen Gründen wurden die Diphenylethane 1 - 9 (S = tert. Butyl) synthetisiert. Tab. 2-2 faßt alle Syntheseveruche und einige Literaturwerte zusammen. Ein Vergleich der Resultate bei den p-tert. Butylverbindungen 1 - 9 mit denen der unsubstituierten Diphenylethane 10 - 18 zeigt deutlich den Vorteil des tert. Butyl-Substituenten. Die Ausbeuten bei 1 - 9 sind durchweg sehr gut und liegen zwischen 40 - 50 %. Sogar Ethan 7, das als unsubstituierte Verbindung zumindest nach Methode A nicht mehr zugänglich war, zeigte diese gute Ausbeute. Die Ausbeute bei Ethan 4 war zwar etwas kleiner, doch konnte es im Gegensatz zu Ethan 13 immerhin als kristallines Produkt isoliert werden.

Während die Ethane mit S = H oft nur langsam und meist nicht vollständig auskristallisieren, fallen die p-tert. Butyl-Produkte sofort beim Aufarbeiten kristallin an.

Ein Nachteil scheint darin zu liegen, daß die Diastereomeren mit S = t. C_4H_9 ($\text{R}^1 \neq \text{R}^2$) im Gegensatz zu den p-H-Dimeren im kristallinen Produkt im Verhältnis 1 : 1 enthalten sind (s. 2.2.2) und nicht aufgetrennt werden können. Lediglich für Ethan 4 konnte die D,L-Form rein isoliert werden.

Jedoch zeigen die kinetischen Messungen (s. 3.3.3) und EFF-Rechnungen (s. 5.1), daß thermische Stabilität und Spannung von meso- und D,L-Form praktisch gleich sein sollten. Damit erübrigt sich die Auftrennung des Diastereomerengemisches.

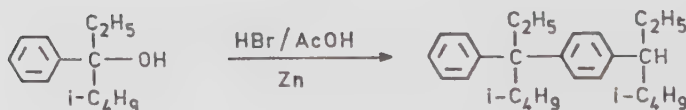
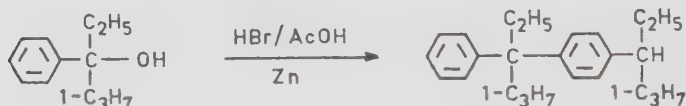
Für Ethan 3 konnte mit spektroskopischen Methoden nicht entschieden werden, ob es sich bei dem isolierten Produkt um ein Diastereomerengemisch oder um das reine meso-Isomere handelt. Da die Ausbeute ähnlich hoch ausfiel wie bei den anderen als Diastereomerengemisch anfallenden Ethanen (2, 5 und 7), wird auch bei 3 ein 1:1-Gemisch von meso- und D,L-Form als wahrscheinlich angenommen. 4

2.1.4 Vergebliche Dimerisierungsversuche

Die mißlungenen Dimerisierungsversuche zeigen die Grenzen der Synthese auf und liefern Hinweise für das Reaktionsverhalten von substituierten Benzylradikalen.

2.1.4.1 Versuche zur Darstellung von 4,5-Diethyl-4,5-diphenyl-octan(16) und 4,5-Diethyl-2,7-dimethyl-4,5-diphenyl-octan(23)

Die Reduktion der entsprechenden Benzylalkohole in HBr/Eis-essig mit Zink lieferte in beiden Fällen als einzige Dimerenfraktion das H-umgelagerte α,ρ -Dimere.



Die Produkte entstanden in 30-35 % Ausbeute und wurden durch ^1H -NMR und MS identifiziert.

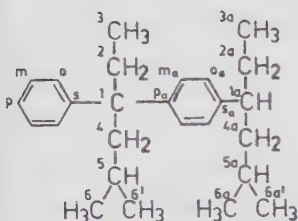
Ethan 23a wurde zusätzlich über ^{13}C -NMR charakterisiert. Die Zuordnung der Signale erfolgte über das off-resonance-Spektrum und über Gruppeninkremente für aliphatische C-Atome⁵⁰⁾, die für Alkylbenzole modifiziert werden mußten.

Der Vergleich der ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen von Alkylbenzolen $\text{C}_6\text{H}_5\text{-R}$ ⁵¹⁾ mit denen entsprechender Alkane $\text{CH}_3\text{-R}$ ⁵¹⁾ zeigte, daß sich nur das α -C-Atom in den beiden Serien deutlich unterscheidet. Weiter entfernte C-Atome zeigen im Alkan und im Alkylbenzol eine ähnliche chemische Verschiebung.

Für eine Phenylgruppe in α -Stellung zu einem quartären C-Atom wurde daher als zusätzliches Inkrement 7.1 ppm addiert. Das entspricht der Verschiebungsdifferenz des C_q -Atoms in tert. Butylbenzol und neo-Pentan. Analog wurde für eine Phenylgruppe neben einem tertiären C-Atom 12.6 ppm zusätzlich addiert, entsprechend der Verschiebungsdifferenz von sek. Butylbenzol und 2-Methylbutan (alle δ -Werte nach Lit.⁵¹⁾).

Die berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen sind tabellarisch gegenübergestellt (s. Tab. 2-3).

Tab. 2-3 Berechnete und gemessene ^{13}C -NMR chemische Verschiebungen der aliphatischen C-Atome von Ethan 23a (in ppm)



23a

C	$\delta_{\text{ber.}}$	$\delta_{\text{gem.}}$	C	$\delta_{\text{ber.}}$	$\delta_{\text{gem.}}$
1	47.18 ^{a)}	49.66	1a	45.24	45.00
2	34.35	30.54	2a	29.84	30.21
3	9.48	8.82	3a	10.61	12.14
4	50.32	46.05	4a	45.81	45.81
5	24.07	24.06	5a	25.94	25.44
6	24.14	24.79	6a	22.21	22.09
		25.09			23.52

a) hier wurde zweimal das Inkrement
7.1 ppm addiert entsprechend zwei
 α -Phenylgruppen

Der Zuordnungsvorschlag in Tab. 2-3 erfolgte soweit möglich über das off-resonance-Spektrum und ansonsten so, daß möglichst kleine Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Werten auftraten. Bei den C-Atom-Paaren 2/2a, 3/3a, 4/4a, 5/5a und 6/6a ist die Zuordnung jeweils vertauschbar.

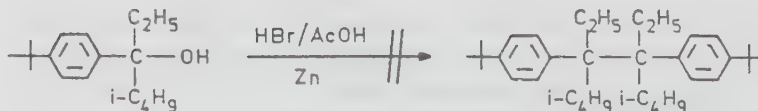
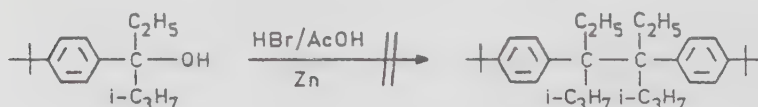
Für die vorgeschlagene Struktur sprechen einerseits das Dublett bei 45.00 ppm (C-1a) und das Singulett bei 49.66 ppm (C-1) im off-resonance-Spektrum und außerdem die gute Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Werten.

Die Abweichung von Rechnung und Messung bei C-1 ist sicher dadurch bedingt, daß bei dem verwendeten Inkrementverfahren der Einfluß der zweiten Phenylgruppe an diesem C-Atom nur in der Weise berücksichtigt werden konnte, daß das Inkrement für eine Phenylgruppe zweimal addiert wurde.

Gegenüber den berechneten chemischen Verschiebungen zeigen die Meßwerte für C-2 und C-4 eine starke Hochfeldverschiebung, die eventuell auf Anisotropieeffekte der beiden Phenylgruppen zurückzuführen sind.

2.1.4.2 Versuche zur Darstellung von 3,4-Diethyl-2,5-dimethyl-3,4-bis-(4-tert.butylphenyl)-hexan (19) und 4,5-Diethyl-2,7-dimethyl-4,5-bis-(4-tert.butylphenyl)-octan (20)

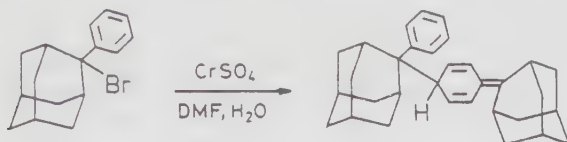
Die Umsetzung der Benzylalkohole mit HBr/Eisessig und Zink ergab keine dimeren Produkte.



Es wurden weitgehend niedrigsiedende Produkte erhalten. Bei diesen Ethanen scheint aufgrund der Gruppengröße das Verhältnis von Disproportionierungs- und Dimerisierungsgeschwindigkeit¹⁴⁵⁾ zugunsten der Disproportionierung verschoben zu sein. Die niedermolekularen Produkte könnten allerdings auch durch normale Reduktion zu den Kohlenwasserstoffen bzw. durch Eliminierung entstanden sein.

2.1.4.3 Versuche zur Darstellung von 2,2'-Bis-(4-tert. Butylphenyl)-diadamantyl (22)

Die Reduktion von 2-Phenyl-2-brom-adamantan mit Chrom(II)sulfat liefert in hohen Ausbeuten das chinoide α, β -Dimere³³⁾.

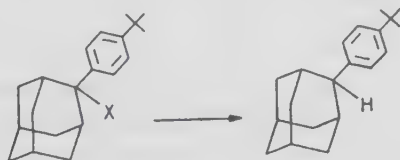


Die sterische Abschirmung der β -Stellung durch einen p -tert. Butyl-Substituenten sollte die Bildung dieses Produktes weitgehend verhindern (s. 2.1.3). Da die 2-Phenyl-2-adamantyl-Radikale nicht disproportionieren können, also auch diese Konkurrenzreaktion ausscheidet, bestand die Hoffnung, über das 2-(4-tert. Butylphenyl)-2-adamantyl-Radikal zum α, α -Dimeren zu gelangen³³⁾.

Die Synthese wurde auf folgende Arten versucht: Reduktion von

- 2-(4-tert. Butylphenyl)-2-adamantanol in HBr/Eisessig mit Zink
- 2-Halogen-2-(4-tert. butylphenyl)-adamantan in DMF mit einer wässrigen Chrom(II)sulfat-Lösung
- 2-Chlor-2-(4-tert. butylphenyl)-adamantan in n -Pentan mit Natrium.

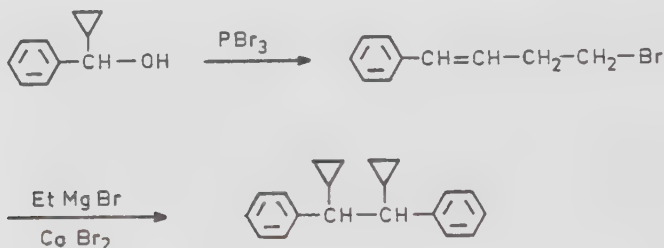
In allen Fällen konnte als einziges Reduktionsprodukt lediglich 2-(4-tert. Butylphenyl)-adamantan isoliert werden.



2.1.4.4 Versuch zur Darstellung von Tetra-cyclopropyl-bis-(4-tert.butylphenyl)-ethan (21)

Die Dimerisierung von Dicyclopropyl-benzylalkohol in HBr/Eisessig mit Zink liefert ausschließlich Ringöffnungsprodukte des Cyclopropylrestes³³⁾.

Dagegen kann Cyclopropyl-benzylalkohol mit PBr_3 in das 4-Brom-1-phenyl-1-buten³³⁾ überführt und unter Bedingungen der Kharasch-Reaktion⁵²⁾ zum Dicyclopropyl-diphenyl-ethan dimerisiert werden^{33, 53)}.



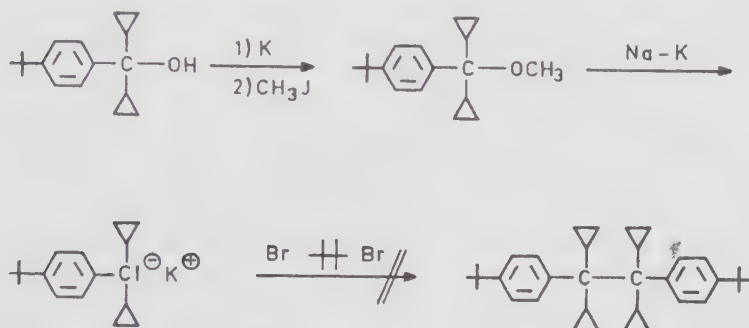
Als möglicher Grund, weshalb Tetra-cyclopropyl-diphenyl-ethan nicht dargestellt werden konnte, wird die sicherlich höhere Spannung verglichen mit dem Di-cyclopropyl-diphenyl-ethan angeführt³³⁾.

Möglicherweise ist aber auch bei dem Homoallylradikal, das sich bei der Reduktion von 4-Brom-1-phenyl-1-cyclopropyl-1-buten bilden dürfte, der Ringschluß zum Dicyclopropyl-benzyl-Radikal gegenüber der Abreaktion zu anderen Produkten sehr stark benachteiligt.

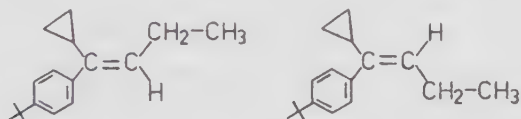
In diesem Fall könnte eine Umsetzung, die direkt das Dicyclopropyl-benzyl-Radikal liefert, zum gewünschten Produkt führen.

Um eine Ringöffnung schon bei der Darstellung der Radikalvorstufe zu vermeiden, wurde deshalb die Dimerisierung nach der Ziegler'schen Ethermethode³⁵⁾ versucht. Dabei wird der Methylether mit einer Kalium-Natrium-Legierung gespalten und die Benzylradikale werden durch Zugabe von 2,3-Dibrom-2,3-dimethyl-

butan erzeugt. Bei dieser Reaktion ist die Radikalvorstufe das Dicyclopropyl-benzylanion, das mit Natrium oder Kalium als Gegenion gegen Ringöffnung stabil ist⁵⁴⁾.

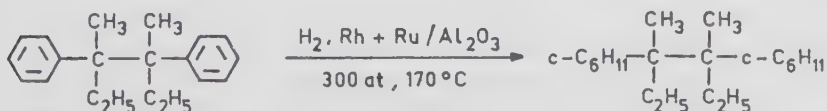


Die Umsetzung lieferte auch kein dimeres Produkt. Als einzige Reaktionsprodukte, die noch Cyclopropylgruppen enthielten, konnten zwei isomere Olefine mit je einer Cyclopropylgruppe in ca. 40 % Ausbeute (¹H-NMR) nachgewiesen werden.



2.1.5 Darstellung von 3,4-Dicyclohexyl - 3,4-dimethyl-hexan (24)

meso-3,4-Dimethyl-3,4-diphenyl-hexan läßt sich in Cyclohexan bei 300 at und 170 - 180°C mit einem Katalysatorgemisch von Rhodium und Ruthenium auf Kohle in 60 % Ausbeute hydrieren²²⁾. Verwendung von Al₂O₃⁵⁵⁾ statt Kohle als Trägermaterial steigerte die Ausbeute auf 90 %.



2.2 Charakterisierung der Diphenylethane 1 - 18

Die Strukturen der Diphenylethane wurden über ihre ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren und die der noch unbekannten Ethane zusätzlich über die Elementaranalyse gesichert. Die Ethane 1 - 9 wurden außerdem durch CI-MS charakterisiert.

2.2.1 ^1H -NMR-Spektren der Diphenylethane 1 - 18

Tab. 2-4 faßt die ^1H -NMR chemischen Verschiebungen der unsubstituierten, Tab. 2-5 die der p-tert.butyl-substituierten Diphenylethane zusammen.

Bsonders auffallend sind die extrem großen Diastereotopie-Effekte⁵⁶⁾. Bei allen Ethanen sind in den Methylengruppen die beiden Protonen chemisch verschieden (Ausnahme: Ethan 6 bzw. 15; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$). Auch die Protonen geminaler Methylgruppen in den Alkylseitenketten zeigen unterschiedliche chemische Verschiebung.

Die größten Effekte mit Unterschieden von bis zu 0.7 ppm treten bei den $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen der Ethane mit $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ auf. Ähnlich große Effekte zeigen auch die β -Methyl-Protonen in Isopropylgruppen (Ethan 4 und 13).

Nur noch wenig voneinander verschieden sind dagegen die $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen der Ethane mit $\text{R}^1 \neq \text{CH}_3$. Hier konnte nicht mehr in zwei Signalgruppen aufgelöst werden; die Tabelle enthält in diesem Fall den Peakschwerpunkt.

Eine mittlere Differenz von etwa 0.2 ppm besitzen die β -Methylen- bzw. die γ -Methyl-Protonen.

Die Größe des Diastereotopie-Effekts wird wahrscheinlich durch Anisotropie-Effekte der Phenylgruppen entscheidend beeinflusst.

Die chemischen Verschiebungen der Protonen in den Alkylseitenketten von unsubstituierten und entsprechenden p-tert.butyl-substituierten Diphenylethanen stimmen sehr gut überein.

Allerdings scheint in Ethan 9 (bzw. 8) das bei höherem Feld liegende $\beta\text{-CH}_2$ -Proton etwas stärker hochfeldverschoben zu sein

Tab. 2-4 $^1\text{H-NMR}$ chemische Verschiebungen der Diphenylethane 10 - 18 gegen TMS (in ppm)^{a)}

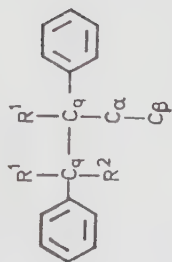
	R^1	R^2	ArH o m, p	CH_3 α	CH_3 β	$\gamma(\delta)$	CH_2 α	$\beta(\gamma)$
10	CH_3	CH_3	7.08	1.30	-	-	-	-
11	CH_3	C_2H_5 meso D, L ^{b)}	6.94/7.16 "	1.25 1.23	0.57 0.58	-	1.46/2.23 1.68/2.06	-
12	CH_3	$1-\text{C}_3\text{H}_7$ meso	6.92/7.14	1.30	-	0.82	1.48/2.08	0.82/1.06
13	CH_3	$i-\text{C}_3\text{H}_7$ meso D, L ^{c)}	6.87 7.30	1.30 1.40	0.40/1.11 0.30/1.02	-	2.75(CH) 1.70(CH)	-
14	CH_3	$i-\text{C}_4\text{H}_9$ meso	6.89/7.12	1.30	-	0.62/0.83	1.44/2.09	1.17(CH)
15	C_2H_5	C_2H_5	6.85/7.05	-	0.60	-	1.95	-
17	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	6.97/7.13	-	-	0.80	1.86	0.84/1.05
18	$1-\text{C}_4\text{H}_9$	$1-\text{C}_4\text{H}_9$	6.95/7.15	-	-	(0.80)	1.87	0.78/1.00 (1.22)

a) In CCl_4 (90 MHz) bzw. CDCl_3 (250 MHz), Konzentration: 100mg/ml
Bei komplizierteren Multipliketts wurde ein mittlerer ppm-Wert verwendet.

Die griechischen Buchstaben bezeichnen die Stellung relativ zum zentralen Ethan-C-Atom

b) Probe wurde freundlicherweise von H.-D. Beckhaus zur Verfügung gestellt.

c) Zuordnung s. Lit.³²⁾ (für meso und D, L)



Tab. 2-5 $^1\text{H-NMR}$ chemische Verschiebungen der p-tert.butyl-substituierten Diphenylethane a)
1 - 9 gegen TMS (in ppm)

	R^1	R^2	t- C_4H_9	ArH o m	CH_3 α β	γ (δ)	CH_2 α β (γ)
1	CH_3	CH_3	1.30	6.95/7.10	1.25	-	-
2	CH_3	C_2H_5 meso ^{b)}	1.32	6.88/7.13	1.23	0.58 ^{d)}	1.36/2.20
		D, L ^{b)}	"	"	1.17	0.59 ^{d)}	1.53/2.09
3	CH_3	$1-\text{C}_3\text{H}_7$ meso/ D, L	1.32	6.81/7.10	1.23	0.87	1.33/2.05 0.87/1.04
4	CH_3	$1-\text{C}_3\text{H}_7$ meso ^{b)}	1.35	6.68/6.98	1.30	0.50/1.03	2.80(CH)
		D, L	"	7.18/7.30	1.40	0.30/1.04	1.70(CH)
5	CH_3	$1-\text{C}_4\text{H}_9$ meso ^{b)}	1.32	6.82/7.08	1.28	0.65/0.83 ^{d)}	1.45/2.06 1.20 (CH)
		D, L ^{b)}	"	"	1.20	0.68/0.86 ^{d)}	"
6	C_2H_5	C_2H_5	1.30	6.75/7.05	-	0.65	1.95
7	C_2H_5	$1-\text{C}_3\text{H}_7$ meso ^{c)}	1.31	6.80/7.10	-	0.59 ^{d)}	1.98(R ¹) 1.83(R)
		D, L ^{d)}	"	"	-	0.60 ^{d)}	"
8	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	1.31	6.82/7.03	-	0.79	1.85 0.75/1.03
9	$1-\text{C}_4\text{H}_9$	$1-\text{C}_4\text{H}_9$	1.32	6.93/7.11	-	(0.78)	1.89 0.52/0.94 (1.19)

a) s. Tab. 2-4, Fußnote a)

b) Gemisch aus meso und D, L-Form, Zuordnung anhand der unsubstituierten Diphenylethane (s. Tab. 2-4)

c) Gemisch aus meso und D, L-Form, Zuordnung nicht möglich

d) getrennte Signale für meso und D, L, jedoch nicht zuzuordnen

als das entsprechende Proton in Ethan 18 (17). Dieser Trend deutet sich auch für die α -CH₂-Protonen der Ethane 3/12 und 2/11 meso und D,L an.

2.2.2 ¹³C-NMR-Spektren der Diphenylethane 1 - 18

Die ¹³C-NMR chemischen Verschiebungen sind in den Tabellen 2 - 8 und 2 - 9 zusammengestellt.

Die Zuordnung der aliphatischen C-Atome ist aufgrund der off-resonance-Spektren und durch Vergleich der chemischen Verschiebungen innerhalb der homologen Reihe eindeutig. Die β - und γ -C-Atome in n-C₄H₉ der Ethane 9 und 18 wurden durch Vergleich mit aus Inkrementen (s. 2.1.4.1) berechneten Werten zugeordnet (s. Tab. 2-6).

Tab. 2-6 Vergleich der berechneten und gemessenen ¹³C-NMR chemischen Verschiebungen der β - und γ -C-Atome der Butylgruppen in den Ethanen 9 und 18 (in ppm)

	berechnet	gemessen	
		Ethan <u>9</u>	Ethan <u>18</u>
β -CH ₂	27.89	27.48	27.70
γ -CH ₂	23.29	24.18	24.18

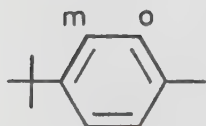
Als schwieriger erwies sich die Zuordnung der ortho- und meta-C-Atome (C_o, C_m) in den Aromaten. Sie war möglich durch Vergleich der Diphenyl-ethane mit den entsprechenden Bis-(4-tert.butyl-phenyl)-ethanen. Dies soll am Beispiel der Ethane 1 und 10 erläutert werden.

Für Ethan 10 gibt es zwei Zuordnungsmöglichkeiten (A und B, s. Tab. 2-7) für die die beiden Dubletts bei 126.66 und 128.65 ppm.

Der Einfluß eines tert.Butylsubstituenten auf die chemische Verschiebung der Phenyl-C-Atome wird durch die Inkremente $\Delta\delta = -3.4$ ppm für das benachbarte C-Atom (hier C_m genannt;

s. Abb. zu Tab. 2-7) und $\Delta\delta = -0.4$ ppm für das übernächste C-Atom (hier C_o genannt) beschrieben⁵⁷⁾). Addition dieser beiden Inkremente zu den chemischen Verschiebungen von C_o bzw. C_m in Ethan 10 sollte die chemischen Verschiebungen von C_o bzw. C_m in Ethan 1 ergeben.

Tab. 2-7 Zuordnung der Signale der aromatischen o- und m-C-Atome (C_o, C_m) im ¹³C-NMR-Spektrum am Beispiel der Ethane 1 und 10 (δ in ppm)



	A		B	
	C _o	C _m	C _o	C _m
$\delta(\text{Ethan } \underline{10}, \text{ gemessen})$	128.65	126.66	126.66	128.65
$\Delta\delta^a)$	- 0.4	- 3.4	- 0.4	- 3.4
$\delta(\text{Ethan } \underline{1}, \text{ berechnet})$	128.25	123.26	126.26	125.25
$\delta(\text{Ethan } \underline{1}, \text{ gemessen})$	128.15	123.43	128.15	123.43

a) Inkremente für tert.C₄H₉⁵⁷⁾

Aus Tab. 2-7 geht eindeutig die Zuordnung A als die richtige hervor.

Für die Diphenylethane 2, 5 und 7 konnte über die ¹³C-NMR-Spektren jeweils ein Gemisch von meso- und D,L-Form nachgewiesen werden. Der Vergleich der Peakintensitäten entsprechender C-Atome ergab, daß es sich dabei um ein 1:1-Gemisch handeln sollte.

Tab. 2-8 ¹³C-NMR chemische Verschiebungen der Diphenylethane 10 - 18 (ohne 13 und 16)^{a)} gegen TMS (in ppm) (11, 12 und 14: meso-Form)

	<u>10</u> CH ₃ /CH ₃	<u>11</u> CH ₃ /C ₂ H ₅	<u>12</u> CH ₃ /1- C ₃ H ₇	<u>14</u> CH ₃ /1- C ₄ H ₉	<u>15</u> C ₂ H ₅ /C ₂ H ₅	<u>17</u> 1- C ₃ H ₇ /C ₃ H ₇	<u>18</u> 1- C ₄ H ₉ /C ₄ H ₉
C _{Ar}							
C _p	125.52	125.32	125.23	125.33	125.15	125.12	125.12
C _m	126.66	126.53	126.39	126.24	126.40	126.37	126.35
C _O	128.65	129.94	129.60	129.76	130.17	129.68	129.81
C _S	146.89	143.71	144.14	144.61	144.60	145.37	145.37
zentrales C _q	43.68	48.34	47.99	48.91	51.74	51.49	51.36
CH ₃							
α	25.21	20.87	21.39	21.73	-	-	-
β	-	9.19	-	-	10.48	-	-
γ	-	-	14.97	25.05 25.31	-	15.31	(14.11) ^{d)}
α-CH ₂ in C ₂ H ₅	-	27.73	-	-	25.52	-	-
C ₃ H ₇	-	-	37.88	(43.79) ^{b)}	-	36.54	(33.87) ^{e)}
β-CH ₂ in C ₃ H ₇	-	-	17.89	(25.75) ^{c)}	-	18.69	(27.70) ^{e)} (24.18) ^{f)}

a) in CDCl₃ (20.15, 25.16 und 62.83 MHz), Konzentration 150 mg/ml

Die griechischen Buchstaben bezeichnen die Stellung relativ zum zentralen Ethan-C-Atom (s. Tab. 2-4)

b) in i-C₄H₉ c) CH in i-C₄H₉ d) δ-CH₃ in 1-C₄H₉ e) in 1-C₄H₉ f) γ-CH₂ in 1-C₄H₉

Tab. 2-9 ^{13}C -NMR chemische Verschiebungen der p-tert.butyl-substituierten Diphenylethane
 $\underline{1} - \underline{9}$ gegen TMS (in ppm)^{a)}

	$\underline{1}$ CH_3/CH_3	$\underline{2}$ $\text{CH}_3/\text{C}_2\text{H}_5$ meso b)	$\underline{3}$ $\text{CH}_3/\text{I}-\text{C}_3\text{H}_7$	$\underline{4}$ $\text{CH}_3/\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7$ meso D, L	$\underline{5}$ $\text{CH}_3/\text{i}-\text{C}_4\text{H}_9$ meso b) D, L
t.C ₄ H ₉					
CH ₃	31.47	31.47	31.44	31.50	31.50
C _q	34.22	34.18	34.13	34.10	34.15
C _{Ar}					
C _p	148.11	147.89	147.66	147.89	147.84
C _m	123.43	123.35	123.19	122.89	123.01
C _o	128.15	129.41	129.07	129.20	128.74
C _s	143.94	140.78	141.19	144.49	141.93
zentrales C _q	43.33	47.91	47.58	52.36	48.67
CH ₃					
α	25.19	20.71	21.32	22.80	21.70
β	-	9.28	-	16.31	-
γ	-	-	15.13	20.35	19.71
α-CH ₂ in					
C ₂ H ₅	-	27.56	-	-	-
C ₃ H ₇	-	-	37.76	(33.46	35.38 ^{f)} (43.54
β-CH ₂ in					
C ₃ H ₇	-	-	17.92	-	(25.56) ^{e)}

Tab. 2-9 Fortsetzung

	6 C_2H_5/C_2H_5	7 $C_2H_5/1-C_3H_7$ meso b)	8 $1-C_3H_7/1-C_3H_7$ D,L b)	9 $1-C_4H_9/1-C_4H_9$
t- C_4H_9				
CH ₃	31.47	31.47	31.50	31.55
C _q	34.11	34.13	34.15	34.18
C _{Ar}				
C _p	147.67	147.68	147.86	147.86
C _m	123.13	123.18	123.30	123.42
C _O	129.32	129.04	128.84	128.95
C _s	141.89	142.36	143.01	143.24
zentrales C _q	51.35	51.18	51.00	50.54
CH ₃				
α	-	-	-	-
β	10.43	10.37	-	-
γ	-	15.39	15.31	(14.19) f)
α-CH ₂ in				
C ₂ H ₅	25.21	25.50	-	-
C ₃ H ₇	-	36.09	35.92	(33.49) g)
β-CH ₂ in				
C ₃ H ₇	-	18.59	18.53	(27.48) g) (24.18) h)

a) s. Tab. 2-8, Fußnote a)

b) getrennte Signale für meso und D,L, Zuordnung vertauschbar

c) CH in 1-C₃H₇ d) in i-C₄H₉ e) CH in i-C₄H₉ f) δ-CH₃ in 1-C₄H₉ g) in 1-C₄H₉ h) γ-CH₂ in 1-C₄H₉

2.2.3 Massenspektren der Diphenylethane 1 - 9 über chemische Ionisation (CI-MS)

Bereits für die Diphenylethane 12 und 14 konnte bei Ionisation durch Elektronenstoß im Massenspektrum kein Molekülpeak - ein wichtiges Indiz für das Vorliegen des Ethans - mehr gefunden werden. Für die Diphenylethane 1 - 9 wurde daher die schonendere Methode der chemischen Ionisation angewendet⁵⁸⁾.

Für die Ionisation wurde NH_3 als Reaktandgas verwendet. Die negativen (NCI) und positiven (PCI) Ionen wurden gesondert nachgewiesen. Der Arbeitsdruck lag bei 0.15 Torr.

Bei den NCI-Aufnahmen wurden der Molekülpeak als $\text{M}-1^-$ und die Molekülhälfte ($\text{M}/2^-$) gefunden. Bei den PCI-Spektren traten der Komplex des Moleküls mit NH_4^+ ($\text{M}+18^+$) und die Molekülhälfte ($\text{M}/2^+$) auf.

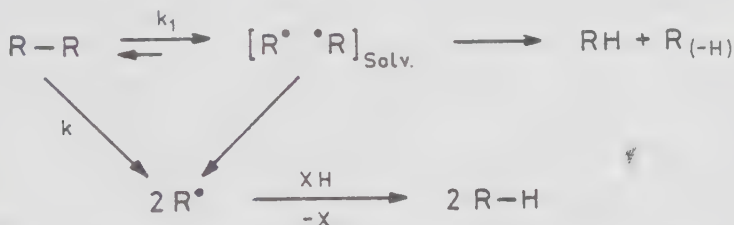
Die relativen Intensitäten sind in Tab. 2-10 angegeben.

Tab. 2-10 Fragmente und relative Intensitäten in den NCI- und PCI-Spektren der Ethane 1 - 9

	R^1	R^2	NCI		PCI	
			$\text{M}-1^-$	$\text{M}/2^-$	$\text{M}+18^+$	$\text{M}/2^+$
<u>1</u>	CH_3	CH_3	349(100%)	175(12%)	368(100%)	175(28%)
<u>2</u>	CH_3	C_2H_5	377(100%)	189(20%)	396(100%)	189(45%)
<u>3</u>	CH_3	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	405(94%)	203(100%)	424(54%)	203(100%)
<u>4</u>	CH_3	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	405(100%)	203(24%)	424(100%)	203(41%)
<u>5</u>	CH_3	$1-\text{C}_4\text{H}_9$	433(100%)	217(60%)	452(100%)	217(51%)
<u>6</u>	C_2H_5	C_2H_5	405(82%)	202(100%)	424(27%)	203(100%)
<u>7</u>	C_2H_5	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	433(100%)	217(43%)	452(51%)	217(100%)
<u>8</u>	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	461(52%)	231(100%)	480(32%)	231(100%)
<u>9</u>	$1-\text{C}_4\text{H}_9$	$1-\text{C}_4\text{H}_9$	517(6%)	259(100%)	536(2%)	259(100%)

3. Kinetische Messungen der Thermolysen der Tetraalkyl- diphenylethane

Der thermische Zerfall eines Ethans erfolgt entsprechend dem nachfolgenden Schema, wenn die Rückreaktion der freien Radikale



durch Zusetzen eines wirksamen Radikalfängers ($\text{X}^\bullet$) weitgehend ausgeschaltet wird.

Für den Zerfall der Tetraalkyl-diphenylethane darf als gesichert angenommen werden, daß im ersten Schritt die zentrale C-C-Bindung homolytisch gespalten wird. Die Kriterien dafür sind:

- 1) Für Ethan 10 wurde nach vollständiger Zersetzung in Substanz und unter Luftausschluß in 50 % Ausbeute α -Methylstyrol, eines der beiden Disproportionierungsprodukte des Cumylradikals nachgewiesen³¹⁾.
- 2) Ethan 13-meso lieferte bei kinetischen Untersuchungen in aromatischen Lösungsmitteln neben den Disproportionierungsprodukten ein Isomerengemisch von meso- und D,L-Form³²⁾. Isomerisierung war auch bei Ethan 11-meso in Benzol nachgewiesen worden³³⁾.
- 3) Bei vollständiger Zersetzung von 1,1'-Diphenyl-dicyclohexyl bzw. von 1,1'-Diphenyl-dicycloheptyl in n-Octan mit Thiophenol als Radikalfänger entstand jeweils in über 96 % Ausbeute der monomere Kohlenwasserstoff Phenylcyclohexan bzw. Phenylcycloheptan³³⁾.

Die kinetische Analyse des Zerfalls liefert jedoch nicht die wahre (k_1), sondern eine etwas kleinere Geschwindigkeitskonstante (k), da sich Käfigrekombination nicht verhindern läßt. Ihr Anteil kann bei der Thermolyse der Tetrakyl-diphenylethane zwischen 1 und 30 % liegen (s. Tab. 3-1).

Tab. 3-1 Käfigrekombination von Dialkyl-benzylradikalen

Edukt	$R^\cdot$	Lösungsmittel	Fänger	T(°C)	Käfigrek. %
R-R	$\text{Ph}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}^{.33)}$	n-Octan n-Tetradecan	PhSH	220	20 ^{a)} 30 ^{a)}
R-N=N-R	$\text{Ph}(\text{CH}_3)(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{C}^{.32)}$	-	PhSH	-	62 1

a) abgeschätzt aus der Viskositätsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Da die untersuchten Ethane mit deutlich unterschiedlicher Geschwindigkeit zerfallen - die relativen Geschwindigkeitskonstanten unterscheiden sich um Faktoren von bis zu 10^5 - 10^6 -, spielt bei ihrem Vergleich untereinander dieser kleine Fehler keine Rolle mehr.

Die Zerfallsgeschwindigkeit läßt sich anhand der Konzentrationsänderung des Edukts, des Abfangprodukts oder des Fängers messen. Die beiden ersteren lassen sich gaschromatographisch, die Änderung der Fängerkonzentration auch photometrisch bestimmen. Die optische Methode ist zwar schneller und genauer als die gaschromatographische. Jedoch läßt sie sich nur bei Temperaturen anwenden, bei denen der Fänger noch hinreichend stabil ist. Für Temperaturen über 150°C wurde deshalb die GC-Methode, darunter die UV-Methode angewandt.

Eine weitere Möglichkeit zur Verfolgung der Zerfallsgeschwindigkeit ist die direkte Messung der Reaktionsenthalpie. Dies läßt sich sehr elegant mittels Differenz-Leistungs-Scanning-Kalorimetrie durchführen. Sie läßt sich über einen weiten Temperaturbereich anwenden, die Probenbereitung ist sehr einfach und auch der zeitliche Meßaufwand ist vergleichsweise gering.

3.1 GC-Methode^{33, 59)}

Bei dieser Methode wurden gleiche Volumina einer Ethanstamm-
lösung (0.1 m in Octan und Thiophenol) in abgeschmolzenen Glas-
ampullen in einem Ölthermostaten bei definierten Temperaturen
($\pm 0.2^\circ\text{C}$) thermolysiert. Anschließend wurde je nach Zersetzungs-
grad ein definiertes Volumen einer Standardstammlösung zuge-
geben.

Eine der jeweiligen Ethankonzentration proportionale Größe c_i
wurde im GC nach

$$c_i = \frac{F_{\text{Ethan}}}{V_{\text{Ethan}}} : \frac{F_{\text{Standard}}}{V_{\text{Standard}}} \quad \begin{array}{l} F = \text{peak-Fläche} \\ V = \text{Volumen der} \\ \text{Stammlösung} \end{array}$$

bestimmt. Für jede Temperatur wurden 8 - 10 Werte zwischen
2 min und 3 Halbwertszeiten bestimmt.

Die Geschwindigkeitskonstante k ergab sich zu

$$k = \frac{\ln c_0 / c_i}{t},$$

wobei c_0 (bzw. c_i) die Ethankonzentration zur Zeit $t = t_0$ (bzw.
 t_i) ist. In allen Fällen wurde die Gültigkeit des Zeitgesetzes
1. Ordnung zeichnerisch überprüft. k wurde mit einem Rechen-
programm berechnet.

Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter wurden 5 - 6 k -Werte
in einem Bereich von $45 - 50^\circ\text{C}$ gemessen. $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ wurden
über die Eyring-Beziehung⁶⁰⁾ bestimmt nach

$$\ln(k_{\text{exp}}/T) = \ln(k_B/h) - \Delta H^\ddagger/RT + \Delta S^\ddagger/R$$

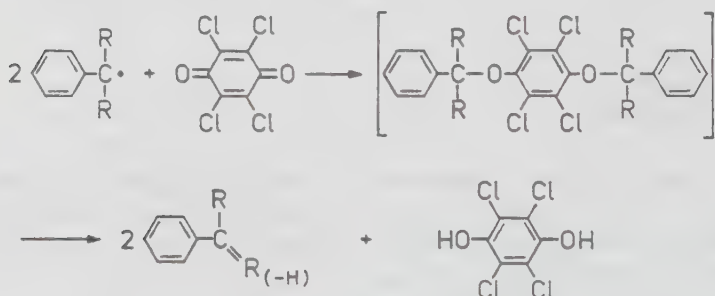
Die Berechnung erfolgte über ein Rechenprogramm²⁶⁾, bei dem die
einzelnen Geschwindigkeitskonstanten über ihre Fehler statistisch
gewichtet⁶¹⁾ und Ausreißer eliminiert wurden⁶²⁾ (statistische
Wahrscheinlichkeit: 95 %).

3.2 UV-Methode

Für die Verbindungen 7 und 18, die bereits unterhalb von 150°C genügend schnell zerfallen ($k \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$), wurde die UV-Methode angewandt³³⁾. Es wurde mit einem Überschuß an Radikalbildner - dem Ethan - gearbeitet, was die Messung kleinerer Geschwindigkeiten erlaubt¹⁴⁶⁾ als die Methode mit einem Überschuß an Radikalfänger⁶³⁾.

Als Fänger wurde Chloranil verwendet. Es zeigte in p-Chlor-tert.butylbenzol eine genügend hohe Absorptionsbande bei 400 nm, wo weder die Ethane noch die Reaktionsprodukte absorbieren.

Die Reaktion von Benzylradikalen mit Chinonen ist schon lange bekannt⁶⁴⁾.



Zwar läßt sich das Primäraddukt aus zwei Benzylradikalen an Chloranil nicht in jedem Fall nachweisen. Jedoch nimmt Ziegler³¹⁾, der Chloranil bereits für Messungen der Zerfallsgeschwindigkeiten von Diphenylethanen einsetzte, die Stöchiometrie der Reaktion als gesichert an.

3.2.1 Arbeitstechnik

Gleiche Volumina der Ethan- und der Chloranilstammlösung wurden in einer Tandemküvette getrennt bis zur Meßtemperatur auf-

geheizt. Das Aufheizen erfolgte in einem von Beckhaus³³⁾ konstruierten, elektrisch beheizten Küvettenhalter im Spektralphotometer. Die Temperatur wurde mit einem Quecksilberthermometer in der Vergleichsküvette gemessen.

Nach dem Mischen der beiden Lösungen wurde erneutes Einthermostatisieren abgewartet und dann in bestimmten Zeitintervallen die Extinktion abgelesen.

Auftragung der Extinktion gegen die Zeit ergab einen linearen Zusammenhang (s. Abb. 9-1). Leichte Abweichungen traten am Anfang durch Abkühlen während des Mischens und am Ende bei über 90 %igem Umsatz auf.

3.2.2 Auswertung

Wie bei der GC-Methode werden auch hier nur die freien Radikale erfaßt. Es gilt das vereinfachte Reaktionsschema:



Aufgrund der kleinen Radikalkonzentration läßt sich das Bodensteinprinzip anwenden.

$$\frac{d [\text{R}^\bullet]}{d t} = 2 k [\text{Ethan}] - k_{\text{Abf.}} [\text{R}^\bullet]^2 [\text{Chloranil}] = 0$$

Damit ergibt sich für die Stationärkonzentration der Radikale

$$[\text{R}^\bullet]^2 = \frac{2 k [\text{Ethan}]}{k_{\text{Abf.}} [\text{Chloranil}]}$$

Für die Chloranilkonzentration gilt

$$\frac{d [\text{Chloranil}]}{d t} = - 0.5 k_{\text{Abf.}} [\text{R}^\bullet]^2 [\text{Chloranil}]$$

(Pro Chloranil-Molekül werden 2 R[•] abgefangen; daraus resultiert der Faktor 0.5).

Nach Einsetzen der Radikal - Stationärkonzentration vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\frac{d [\text{Chloranil}]}{dt} = -k [\text{Ethan}] \quad \text{bzw.}$$

$$\Delta[\text{Chloranil}] = -k [\text{Ethan}] \Delta t$$

Wegen ihres großen Überschusses kann die Ethankonzentration als konstant angesehen werden.

Für die Änderung der Chloranilkonzentration gilt nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz

$$\Delta[\text{Chloranil}] = \frac{\Delta E}{\varepsilon \cdot d}$$

Für die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich

$$k = \frac{\Delta E}{\Delta t} \cdot \frac{1}{[\text{Ethan}] \cdot \varepsilon \cdot d},$$

wobei $\Delta E/\Delta t$ die Steigung der Geraden aus der Auftragung der Extinktion gegen die Zeit bedeutet.

Als Ethankonzentration wird die mittlere während der Messung vorliegende Konzentration eingesetzt.

$$[\text{Ethan}] = 0.5 \cdot c_{\text{Stamm}} \cdot f_{\text{Zers.}} \cdot \frac{1}{1 + \alpha^T \cdot (T - 20)}$$

c_{Stamm} ist die Konzentration der Ethanstammlösung. Der Faktor 0.5 ergibt sich, da für die Messung gleiche Volumina Ethan- und Chloranilstammlösung vermischt werden.

T ist die Meßtemperatur in $^{\circ}\text{C}$ und α^T der Volumenausdehnungskoeffizient des Lösungsmittels (p-tert. Butyl-chlorbenzol, $\alpha^T = 9.2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$).

$f_{\text{Zers.}}$ berücksichtigt die geringe Zersetzung des Ethans während des Einthermostatisierens und der Messung und beträgt ca. 0.96.

Chloranil bildet mit aromatischen Lösungsmitteln Komplexe, was zu einer bathochromen Verschiebung und einer Intensitätserhöhung der Absorptionsbande führt. Dadurch wird das Spektrum von Chloranil temperaturabhängig⁵⁹⁾.

Es wurde eine Eichkurve aufgenommen, wobei der Quotient aus Extinktion und der um die Volumenausdehnung des Lösungsmittels korrigierten Chloranilkonzentration ($E/c = \epsilon \cdot d$) gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen wurde. Bei 400 nm ergab sich eine gute lineare Beziehung.

Aus dieser Eichkurve wurde für die jeweilige Meßtemperatur das entsprechende $\epsilon \cdot d$ entnommen.

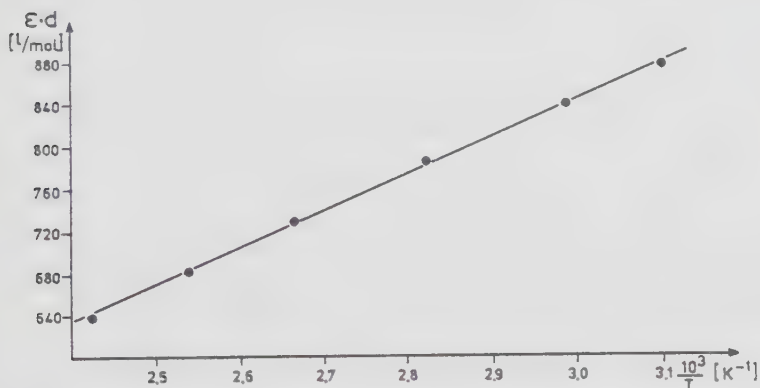


Abb. 3-1 Eichkurve zur Bestimmung von $\epsilon \cdot d$ von Chloranil (400 nm)

$\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ wurden auf die beschriebene Weise (s. 3.1) bestimmt.

3.3 DSC-Methode

Wie bereits oben erwähnt, konnten die Aktivierungsparameter der Ethane nicht alle nach derselben Methode bestimmt werden.

Beckhaus hatte beim Vergleich einzelner Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten, die sich aus GC-, UV- bzw. Isomerisierungsgeschwindigkeitsmessungen ergaben, bereits eine gute Übereinstimmung nachgewiesen³³⁾.

Jedoch bestand noch eine gewisse Unsicherheit, ob diese Methoden auch vergleichbare Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten - also übereinstimmende $\Delta H^\ddagger$ - und $\Delta S^\ddagger$ -Werte - liefern.

Zur Überprüfung bot sich die Differenz-Leistung-Scanning-Kalorimetrie (DSC) an. Mit dieser Methode waren bereits Zerfallsgeschwindigkeiten von Azoalkanen^{65, 66, 67)} und Perestern⁶⁸⁾ gemessen worden.

Für den Ethanzerfall gilt wieder das vereinfachte Reaktionsschema



wobei der erste Schritt endotherm, der zweite exotherm ist. Mit DSC werden die Reaktionswärmen aller ablaufenden Prozesse als Summe erfaßt.

Der Zerfall läßt sich nun mittels DSC kinetisch analysieren, da

- a) die Abreaktion der Radikale zu den Produkten sehr schnell ist relativ zum Ethanzerfall, d.h. $k \ll k_{\text{Abf.}}$, so daß k dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt entspricht.
- b) pro gebildetem Radikal immer die gleiche Wärmemenge freigesetzt wird.
Da der Radikalfänger im Überschuß vorliegt, reagieren die Radikale fast ausschließlich durch H-Abstraktion ab. Beckhaus zeigte anhand von Produktanalysen bei ähnlichen Systemen, daß die H-Übertragung zu über 90 % eintritt³³⁾.
- c) in dem Temperaturbereich, in dem die Bindungsspaltung abläuft, keine anderen Prozesse mit ähnlicher Geschwindigkeit stattfinden. Möglich wären z.B. Zerfall der Produkte und Reaktionen des Lösungsmittels.

3.3.1 Durchführung der Messungen

Erste orientierende DSC-Messungen wurden mit Ethan 7 durchgeführt. Als Fänger diente Tetralin. Dazu wurde die Ethanlösung gegen reines Tetralin als Referenz mit konstanter Rate aufgeheizt und die Änderung der Reaktionswärme mit der Temperatur über einen Schreiber registriert. Es wurden Messungen an drei verschiedenen Geräten durchgeführt: DSC 2 (Fa. Perkin Elmer)^{69a)}, DuPont 990 (Fa. DuPont)^{69b)} und TA 2000 (Fa. Mettler)^{69c)}.

Vor bzw. nach dem Hauptpeak waren noch kleinere Peaks zu erkennen, so daß die Basislinie nur schwer zu definieren war. Zur Bestimmung der Peak-Teilflächen wurde daher eine Gerade zwischen Beginn und Ende des Hauptpeaks als Basislinie gewählt. Die Flächen wurden nach der Trapezmethode⁷⁰⁾ bestimmt. Erfreulicherweise ergaben die Messungen gut übereinstimmende Werte (s. Tab. 3-2).

Tab. 3-2 DSC-Messungen der Thermolyse von Ethan 7 mit verschiedenen Geräten

Gerät	$dT/dt^a)$ [°C/min]	c [mol/l]	$k(160^\circ\text{C})$ $\cdot 10^3 [\text{sec}^{-1}]$	$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]	$\Delta S^\ddagger$ [e.u.]
DSC 2	5	0.8	9.63	28.4 ± 0.2	-2.9 ± 0.6
	2.5	0.8	18.3	35.3 ± 0.1	14.3 ± 0.3
DuPont 990	2	0.5	7.55	35.8 ± 0.4	13.7 ± 1.0
TA 2000	1	0.1	6.47	34.2 ± 0.4	9.7 ± 1.0
UV-Methode			5.55	38.1 ± 0.4	18.4 ± 0.9

a) Heizrate

Die Aktivierungsparameter sind weitgehend unabhängig von der Konzentration. Der Einfluß der Heizrate ist bei Raten $\leq 2.5^\circ\text{C/min}$ ebenfalls unbedeutend. Die stark abweichenden Werte der Messung mit $dT/dt = 5^\circ\text{C/min}$ sind darauf zurückzuführen, daß ein hinter

dem Hauptpeak liegender kleinerer Peak nicht mehr aufgelöst werden konnte.

An einem eigenen Gerät (DSC 2c) konnten anschließend weitergehende Messungen durchgeführt und das Verfahren optimiert werden.

Anfangs wurde mit Großbraupfännchen (50 μ l, s. 9.3.1) aus Stahl gearbeitet, die durch Aufpressen eines Deckels mit Gummidichtung verschlossen wurden. Die Messungen waren teilweise nicht reproduzierbar. In einigen Fällen wurde überhaupt kein Peak erhalten. Außerdem zeigten viele Messungen vor oder nach dem erwarteten Peak der Thermolysereaktionen einen zusätzlichen, kleineren Peak. Diese Effekte könnten daher rühren, daß die Gummidichtungen durch das Lösungsmittel (Tetralin) angelöst werden.

Erst die Verwendung verschraubbarer Stahlpfännchen (25 μ l, s. 9.3.1) mit Metalledichtungen ergab reproduzierbare Ergebnisse. Als Lösungsmittel/Fänger wurde Tetradecan/Thiophenol 8 : 2 eingesetzt, da mit diesem Gemisch die größte Reaktionsenthalpie resultierte (s. Tab. 9-4).

Für die Messungen wurden 0.3-0.4 m Ethan-Stammlösungen verwendet.

Aufgrund unterschiedlicher Wärmekapazitäten von Edukten und Thermolyseprodukten zeigte die Basislinie vor und nach der Reaktion nicht die gleiche Steigung. Als erste Näherung wurde ein linearer Umsatz angenommen und so die Basislinie unter dem Peak berechnet. Inzwischen können die Meßwerte über einen elektronischen Rechner abgelesen werden. Durch ein Iterationsverfahren kann nun die Basislinie über den tatsächlichen Umsatz berechnet werden⁷¹⁾.

Die Eichung der Temperaturskala erfolgte über die Schmelzpunkte von Indium und Blei. Bei diesen Eichmessungen wurden genau die Kinetikbedingungen eingehalten (s. 9.3.2).

3.3.2 Auswertung

Aufgrund der Proportionalität von Reaktionswärme und umgesetzter Substanzmenge (siehe oben) läßt sich eine kinetische Analyse der Reaktion durchführen.

$$\frac{dH}{dt} = - \frac{A}{n_0} \cdot \frac{dn}{dt}$$

H = Reaktionsenthalpie

A = Gesamtpeakfläche

der Funktion $\frac{dH}{dt} = f(T)$

n_0 = Substanzmenge [mol],
die insgesamt umgesetzt
wird

t = Zeit

Der Proportionalitätsfaktor $\frac{A}{n_0}$ entspricht der Fläche unter dem Meßsignal, das durch den Umsatz eines Teilchens bewirkt würde. Der idealisierte Verlauf des Meßsignals einer exothermen Reaktion ist in Abb. 3-2 dargestellt.

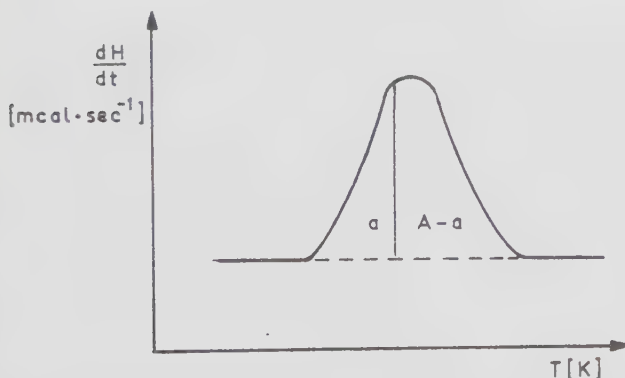


Abb. 3-2 DSC-Meßsignal einer exothermen Reaktion (idealisiert)

A = gesamte Peakfläche

a = Peak-Teilfläche

Für eine Reaktion erster Ordnung gilt:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c \quad \text{bzw. mit } c = n/V$$

$$-\frac{dn}{dt} = k \cdot n$$

Damit ergibt sich zusammen mit obiger Gleichung:

$$k = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{n_0}{A \cdot n}$$

Da nun $n_0 \sim A$ und $n \sim (A - a)$ ist, wobei der Proportionalitätsfaktor für beide Beziehungen natürlich derselbe sein muß, gilt:

$$k = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{(A-a)}$$

Für jede Temperatur im Bereich des Peaks läßt sich somit aus der Ordinate $(dH/dt)_T$ und der Peak-Fläche $(A-a)$ eine Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ berechnen.

Die Berechnung von $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ erfolgte wie beschrieben, jedoch wurden alle Geschwindigkeitskonstanten gleich gewichtet, da keine statistischen Fehler bekannt waren.

Eine typische Kurve der Auftragung von $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ zeigt Abb. 9-2.

3.3.3 Diskussion der kinetischen DSC-Messungen

Die Ergebnisse der DSC-Messungen sind in Tab. 3-3 aufgeführt und den aus GC- und UV-Untersuchungen erhaltenen Werten gegenübergestellt.

Zum Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten wurde eine Temperatur gewählt, die etwa in der Mitte der vermessenen Temperaturbereiche aller Diphenylethane lag.

Tab. 3-3 Ergebnisse der DSC-Messungen im Vergleich zu UV- und GC-Ergebnissen

	R ¹	R ²	S	Methode	k(160°C) ^{a)} [sec ⁻¹]	$\Delta H^\#$ [kcal/mol]	$\Delta S^\#$ [e.u.]
12	CH ₃	1-C ₃ H ₇	H meso	GC	4.11 · 10 ⁻⁶	45.6 ± 0.5	21.4 ± 1.0
3	CH ₃	1-C ₃ H ₇	t.C ₄ H ₉ meso/D,L	DSC	4.03 · 10 ⁻⁶	44.1 ± 0.1	17.9 ± 0.3
13	CH ₃	1-C ₃ H ₇	H meso	UV	2.42 · 10 ⁻² b)	35.1 ± 0.7 ^{b)}	14.4 ± 2.0 ^{b)}
4	CH ₃	1-C ₃ H ₇	t.C ₄ H ₉ D,L	DSC	1.04 · 10 ⁻²	34.8 ± 0.1	16.6 ± 0.3
15	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	UV ^{c)}	5.73 · 10 ⁻³	44.7 ± 1.9	33.7 ± 4.8
				DSC	3.76 · 10 ⁻³	41.9 ± 0.2	26.4 ± 0.5
6	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	t.C ₄ H ₉	UV ^{c)}	3.88 · 10 ⁻³	40.4 ± 1.0	22.9 ± 2.6
				DSC	3.50 · 10 ⁻³	40.1 ± 0.1	22.1 ± 0.1
7	C ₂ H ₅	1-C ₃ H ₇	t.C ₄ H ₉ meso/D,L	UV	5.55 · 10 ⁻³	38.1 ± 0.4	18.4 ± 0.9
				DSC	9.41 · 10 ⁻³	36.0 ± 0.2	14.6 ± 0.5

a) extrapoliert

b) mit 2 k-Werten aus Lit. 33)

c) s. Lit. 33)

und 2 k-Werten aus Lit. 32) berechnet

Der kleine statistische Fehler des Resultats einer DSC-Messung ist dadurch bedingt, daß sich für den Temperaturbereich unter der Meßkurve sehr viele Geschwindigkeitskonstanten (hier meist 40-60) bestimmen lassen.

Schon früher wurde gezeigt, daß sich ein p-tert.-Butyl-Substituent auf die Bildungsgeschwindigkeit von Benzylradikalen aus Azoverbindungen⁴⁸⁾ bzw. aus Kohlenwasserstoffen^{33, 47)} praktisch nicht auswirkt. Dies zeigt auch der Vergleich von Ethan 15 und 6 (s. Tab. 3-3).

Die nahezu identischen Aktivierungsparameter der Ethane 13 und 4 deuten darauf hin, daß meso und D,L-Form ähnlich schnell zerfallen.

Betrachtet man die Aktivierungsparameter in Tab. 3-3 unter diesen beiden Aspekten - kein Einfluß von Konfiguration und p-tert.-Butylsubstituent -, so ergibt sich, daß bei allen drei Methoden entweder im Rahmen der Fehlergrenzen gleiche $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ -Werte gefunden werden oder aber diese beiden Werte bei den DSC-Messungen etwas tiefer liegen.

Insgesamt gesehen ist die Übereinstimmung der Meßergebnisse der drei Methoden jedoch sehr gut.

3.4 Meßergebnisse der Thermolysen

In Tab. 3-4 sind die wichtigsten Thermolysedaten zusammengefaßt. Die ausführlichen Einzelergebnisse sind in Kap. 9 aufgelistet. Tab. 3-4 enthält die Aktivierungsdaten, die für die quantitative Diskussion von Zerfallsneigung und Spannung herangezogen werden. Die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen sind hier nicht mehr aufgeführt, da sie sich nicht wesentlich von den UV- bzw. GC-Daten unterscheiden (s. 3.3.3).

Zum Vergleich der Zerfallsneigung der Diphenylethane ist für alle Verbindungen die auf 160°C extrapolierte Geschwindigkeitskonstante angegeben. Die Bezugstemperatur 160°C entspricht etwa der mittleren Meßtemperatur für alle Diphenylethane. Außerdem ist die Temperatur aufgeführt, bei der das jeweilige Ethan mit 1 h Halbwertszeit zerfällt.

Tab. 3-4 Thermolysedaten der Diphenylethane

	R ¹	R ²	n ^{a)} ΔT ^{b)} Methode [°C]	k(160°C) ^{c)} [sec ⁻¹]	ΔG [‡] (300°C) [kcal/mol]	ΔH [‡] [e.u.]	ΔS [‡] [e.u.]	T ^{d)} (τ=1h) [°C]
10	CH ₃	CH ₃ e)	4 226- 247	7.58 · 10 ⁻⁸	37.8	45.7 ± 4.6	13.7 ± 9.0	233
11	CH ₃	C ₂ H ₅ meso e)	4 190- 220	6.83 · 10 ⁻⁷	34.4	48.4 ± 1.2	24.3 ± 2.5	207
12	CH ₃	1-C ₃ H ₇ meso	6 171- 219	4.03 · 10 ⁻⁶	33.4	45.6 ± 0.5	21.4 ± 1.0	194
13	CH ₃	1-C ₃ H ₇ meso f)	4 80- 100	2.42 · 10 ⁻²	26.8	35.1 ± 0.7	14.4 ± 2.0	115
14	CH ₃	1-C ₄ H ₉ meso	5 126- 172	3.13 · 10 ⁻⁴	30.1	40.4 ± 0.2	18.0 ± 0.5	155
15	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ e)	6 109- 131	5.73 · 10 ⁻³	25.4	44.7 ± 1.9	33.7 ± 4.8	134
17	C ₂ H ₅	1-C ₃ H ₇ meso/ D, L	5 91- 130	5.55 · 10 ⁻³	27.5	38.1 ± 0.4	18.4 ± 0.9	130
17	1-C ₃ H ₇	1-C ₃ H ₇ g)	3 111- 126	1.51 · 10 ⁻²	27.5	34.9 ± 1.2	13.0 ± 3.1	119
18	1-C ₄ H ₉	1-C ₄ H ₉	5 81- 120	2.88 · 10 ⁻²	25.7	38.2 ± 0.6	21.9 ± 1.6	117

a) Anzahl der Meßpunkte

b) vermessener Temperaturbereich

c) extrapoliert

d) Temperatur, bei der die Halbwertszeit
1h beträgt

e) s. Lit. 33)

f) 2 k-Werte aus Lit. 33) und 2 k-Werte aus Lit. 32)

g) s. Lit. 31)

Die $\Delta G^\ddagger$ -Werte sind für 300°C angegeben, um mit den ebenfalls auf diese Temperatur bezogenen Werten anderer Ethanreihen¹¹⁾ vergleichen zu können.

3.5 Test auf Vergleichbarkeit extrapolierte $\Delta G^\ddagger$ -Werte

Die Thermolysen der Diphenylethane wurden bei deutlich unterschiedlichen Temperaturen (80 - 250°C) durchgeführt. Da ihre Zerfallsneigung anhand der $\Delta G^\ddagger$ -Werte für 300°C verglichen werden soll (s. 6.1), müssen diese Werte auf eine Bezugstemperatur extrapoliert werden.

Ein Vergleich extrapolierte $\Delta G^\ddagger$ -Werte ist jedoch nur dann sinnvoll, wenn sich im extrapolierten Temperaturintervall die relativen Reaktivitäten nicht ändern.

Zur Überprüfung dieser Voraussetzung wurde ein 'Exner-Test'⁷²⁾ durchgeführt. Dazu wurden die $\lg k$ -Werte der Diphenylethane bei zwei verschiedenen Temperaturen miteinander verglichen. Wegen der stark unterschiedlichen Zerfallsgeschwindigkeiten mußten extrapolierte k -Werte verwendet werden. Streng genommen ist der Exner-Test damit statistisch nicht mehr ganz korrekt.

Für den Temperaturbereich zwischen 100°C und 300°C ergibt sich die Beziehung

$$\lg k(100^\circ\text{C}) = 1.38 (\pm 0.17) \cdot \lg k(300^\circ\text{C}) - 9.1 (\pm 0.4)$$

mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.95$.

Damit sollte ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten für 300°C (bzw. der $\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C})$ -Werte) möglich sein.

4. Thermochemische Messungen, Spannungsenthalpie

Die Spannungsenthalpie H_S^i einer Substanz ist definiert als Differenz der Standardbildungsenthalpie dieser Substanz im Gaszustand $\Delta H_f^0(g)$ und der ihrer ungespannten Referenzgeometrie ΔH_f^N . Diese 'Normalbildungsenthalpie' wird aus spannungsfreien Gruppeninkrementen berechnet^{14, 15)}.

$$H_S^i = \Delta H_f^0(g) - \Delta H_f^N$$

$\Delta H_f^0(g)$ ergibt sich als Summe aus der Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 und der Sublimationsenthalpie ΔH_{sub}^0

$$\Delta H_f^0(g) = \Delta H_f^0 + \Delta H_{sub}^0$$

ΔH_f^0 war direkt aus verbrennungskalorimetrischen Messungen zugänglich (s. 4.1). Die Sublimationsenthalpie konnte nicht direkt bestimmt werden (s. 4.2). Sie ergab sich aus der Schmelzenthalpie ΔH_m^0 (Differenz-Leistung-Scanning-Kalorimetrie, s. 4.3) und der abgeschätzten Verdampfungsenthalpie ΔH_v^0 (s. 4.4). Für die beiden Ethane 10 und 24 waren experimentelle Werte für ΔH_{sub}^0 bekannt.

Die Bezeichnungen der verwendeten Enthalpiegrößen sind im Anhang aufgeführt.

4.1 Verbrennungswärmen

Für die Verbrennungswärmen der Ethane 1 - 9 wurden Werte zwischen 3000 - 5000 kcal/mol erwartet. Da hieraus Spannungsenthalpien in der Größenordnung von 30 kcal/mol errechnet werden sollten (s. Tab. 4-6), war es erforderlich, hochpräzise Messungen mit Standardabweichungen ≤ 0.03 % durchzuführen. Da eine solche Genauigkeit mit einem käuflichen, adiabatischen Kalorimeter nicht erreicht werden konnte, wurde ein diesen Anforderungen genügendes^{73, 74)} isoperiboles Kalorimeter^{75, 76)} gebaut (s. 10.1).

4.1.1 Berechnung der korrigierten Temperaturerhöhung

Die durch eine Verbrennung bewirkte Temperaturerhöhung ΔT_c wurde nach Lit. 77) berechnet^{a)}.

$$\Delta T_c = T_f - T_i - \Delta T_{\text{korr.}}$$

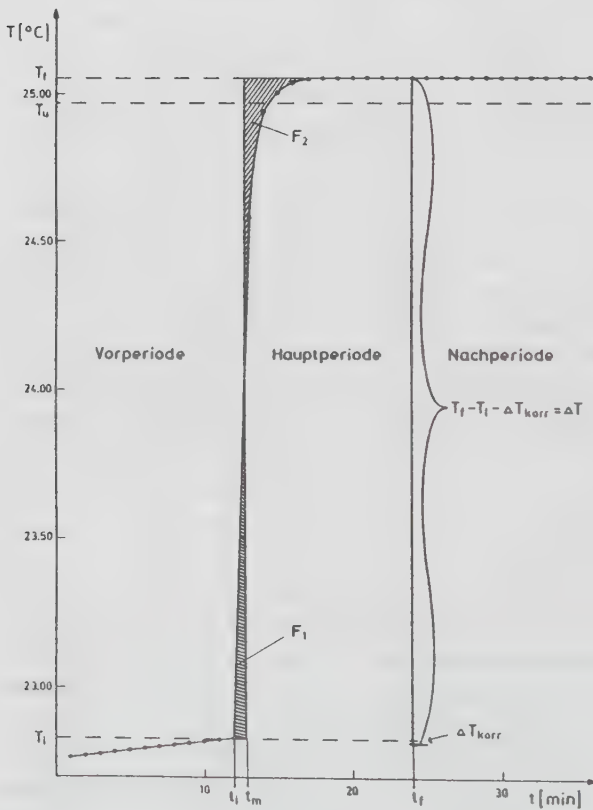


Abb. 4-1 Temperaturverlauf während eines Verbrennungsexperiments (s. 10.1.5) (Erklärung der Symbole s. nächste Seite)

- a) Die Nomenklatur von Lit. 77) wurde weitgehend beibehalten. Ausnahme: Für die Zeit wurde t statt T und für die Temperatur T statt t verwendet.

T_i	= Temperatur zur Zeit t_i (Beginn der Hauptperiode)
T_f	= Temperatur zur Zeit t_f (Ende der Hauptperiode)
T_U	= Umgebungstemperatur
$\Delta T_{\text{kor.}}$	= Korrekturglied für ΔT
t_m	= Mittenzeit (vgl. Text)

Der Korrekturterm $\Delta T_{\text{kor.}}$ berücksichtigt zu jedem Zeitpunkt der Hauptperiode die zeitliche Temperaturänderung dT / dt , die nicht durch die Verbrennung hervorgerufen wird

$$dT/dt = z + \alpha(T_U - T) .$$

Hierin entspricht z einem konstanten Wärmebeitrag durch den Rührer und der 2. Term dem Wärmefluß aufgrund des Temperaturunterschiedes zwischen Mantel und Kalorimeter (α = Abkühlungskonst.).

Damit ergibt sich

$$\Delta T_{\text{kor.}} = \int_{t_i}^{t_f} [z + \alpha(T_U - T)] dt .$$

Zur Lösung des Integrals wird eine Mittenzeit t_m definiert, für die die Beziehung

$$\int_{t_i}^{t_m} (T_i - T) dt = - \int_{t_m}^{t_f} (T_f - T) dt$$

gilt. Anschaulich bedeutet dies, daß für den Zeitpunkt t_m die beiden Flächen F_1 und F_2 in Abb. 4-1 gleich groß werden. Daraus folgt

$$t_m = t_f - \left[1/(T_f - T_i) \right] \int_{t_i}^{t_f} (T - T_i) dt$$

und

$$\Delta T_{\text{korr.}} = (dT/dt)_i (t_m - t_i) + (dT/dt)_f (t_f - t_m) .$$

Die Ausdrücke $(dT/dt)_i$ bzw. $(dT/dt)_f$ beschreiben die zeitlichen Temperaturänderungen am Anfang bzw. Ende der Hauptperiode und können den Steigungen von Vor- bzw. Nachperiode gleichgesetzt werden.

4.1.2 Eichung des Kalorimeters

Das Kalorimeter wurde mit Benzoesäure (NBS, SRM 39i) geeicht. Da die Versuchsbedingungen nicht mit den Zertifikatsbedingungen⁷⁸⁾ übereinstimmten, wurde für die Benzoesäure die spezifische Standardverbrennungsenergie ($\Delta u_c^0 = -6312.77 \text{ cal/g}$) berechnet⁷⁹⁾. Für jeden Eichversuch wurde eine Korrektur nach Lit.⁷⁷⁾ durchgeführt.

Die Wärmekapazität des Kalorimeters ($\epsilon(\text{calor})$) mit der leeren Bombe ergab sich nach

$$\epsilon(\text{calor}) =$$

$$[m_B(-\Delta u_c^0(B)) - E_{\text{Zünd}} + m_F(-\Delta u_c^0(F)) + \epsilon(\text{cont})\Delta T_c + \Delta E(\text{korr})] / \Delta T_c$$

Die Indices B und F bezeichnen Benzoesäure und Faden, $E_{\text{Zünd}}$ entspricht der elektrischen Zündenergie. $\epsilon(\text{cont})$ berücksichtigt die Wärmekapazität des Bombeninhalts vor der Verbrennung.

$\Delta E(\text{korr})$ stellt den Korrekturterm zur Umrechnung auf Standardbedingungen dar (vgl. Anhang, Fußnote b) und c) der Tabellen in 12.2).

4.1.3 Verbrennungsexperimente

0.2–0.4g der hochreinen Ethane (s. 8.9) wurden als Preßlinge in einem Platinschälchen unter 30 at O_2 verbrannt. Zusatz von Paraffinöl⁸⁰⁾ mit zuvor bestimmter Verbrennungsenergie gewährleistete vollständige Verbrennung ohne Rußbildung. In Vorversuchen ohne Paraffinöl hatte sich Ruß in der Verbrennungsbombe

niedergeschlagen.

Die Anfangstemperatur wurde so gewählt, daß die Endtemperatur bei 25°C lag. Dadurch reduzierte sich der Korrekturterm $\Delta T_{\text{korr.}}$ auf $\leq 0.5\%$ von ΔT_c .

Eine ausführliche Beschreibung der Methode befindet sich in Kap. 10.1.

Die spez. Standardverbrennungsenergie einer Substanz A ergibt sich zu

$$\Delta u_c^0(A) = - [\varepsilon(\text{calor})\Delta T_c + E_{\text{Zünd}} + m_F \cdot \Delta u_c^0(F) - \varepsilon(\text{cont})\Delta T_c - \Delta E(\text{korr})] / m(A) ,$$

Die Bezeichnung der Größen entspricht der in 4.1.2.

4.1.4 Bestimmung von Hilfsgrößen für die Verbrennungskolorimetrie

4.1.4.1 Wärmekapazitäten der Diphenylethane 1 - 10

Für die Messung der Wärmekapazitäten (c_p) der kristallinen Proben wurde die Differenz-Leistung-Scanning-Kalorimetrie angewandt. Bei dieser Methode ist das Meßsignal direkt proportional der Enthalpieänderung der Probe pro Temperatureinheit - also der Wärmekapazität. Eichmessungen wurden mit Saphir durchgeführt.

Die Substanzen wurden in einem Aluminiumpfännchen eingewogen und mit konstanter Heizrate zusammen mit einem Referenzpfännchen von 25 - 100°C aufgeheizt. Das mit einem Schreiber aufgezeichnete Meßsignal entsprach für die jeweilige Temperatur der Wärmekapazität von Substanz und Pfännchen relativ zur Referenz.

Wurde nun zuvor die Wärmekapazität desselben leeren Pfännchens gegen dieselbe Referenz gemessen, so ergab sich die Wärmekapazität der Substanz als Differenz der beiden Meßkurven.

In Tab. 10-4 sind die Meßergebnisse aufgeführt. Eine Diskussion dieser Werte wird im Zusammenhang mit der Aktivierungsentropie des Zerfalls der Diphenylethane durchgeführt (s. 6.1.3).

4.1.4.2 Dichtebestimmung für die Ethane 1 - 2

Die Dichten der Ethane wurden über die Schwebemethode bestimmt. Dazu wurden einige Kriställchen des jeweiligen Ethans in Wasser gegeben. Durch Zusatz von gesättigter wässriger Natriumchloridlösung bzw. Methanol wurde die Dichte des Wassers so verändert, daß die Kristalle zu schweben begannen. Die Dichte des Wassers wurde mit einem Aerometer gemessen. Eine Zusammenstellung der Werte befindet sich in Tab. 10-5.

4.1.5 Bestimmung der Bildungsenthalpien aus den Meßergebnissen der Verbrennungsexperimente

Aus der molaren Verbrennungsenergie ΔU_C^0 wurde die molare Bildungsenthalpie ΔH_f^0 berechnet



$$\Delta H_f^0 = n \Delta H_f^0(CO_2) + m/2 \Delta H_f^0(H_2O) - \Delta H_C^0$$

$$\Delta H_C^0 = \Delta U_C^0 + \Delta \nu RT$$

$\Delta \nu$ ist die Differenz der Molzahlen von gasförmigen Produkten und Edukten ($R = 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T = 298.15 \text{ K}$).

Die Meßergebnisse sind in Tab. 4-1 aufgeführt.

Der gesamte Standardfehler von ΔH_C^0 berücksichtigt die Streuung sämtlicher eingehender Messungen⁸¹⁾.

$$s^2(\text{ges}) = s^2(\text{exp}) + s^2(\epsilon_{\text{calor}}) + s^2(\text{öl}) \left[\frac{m_{\text{öl}} \cdot \Delta u_C^0(\text{öl})}{\epsilon_{\text{calor}} \cdot \Delta T_C} \right]^2$$

(alle s in %)

Er beinhaltet hier also die Streuung bei der Verbrennung der Substanz (exp), bei der Wasserwertbestimmung (ϵ_{calor}) und anteilig die Streuung bei der Verbrennung von Paraffinöl (öl).

Tab. 4-1 Molare Standardverbrennungs- und Standardbildungsenthalpien

Verb.	$\overline{\Delta H_C^0}$ a)	s(ges.) ^{b)}	s(ges.) ^{c)}	$\overline{\Delta H_f^0}$ a)
	[Kcal/mol]		[%]	[kcal/mol]
<u>1</u>	-3671.3	0.7	0.020	-72.0
<u>4</u> meso/D,L	-4287.1	0.7	0.016	-105.7
<u>5</u> meso/D,L	-4613.2	1.3	0.028	-104.3
<u>6</u>	-4312.1	0.6	0.013	-80.7
<u>7</u> meso/D,L	-4620.3	1.1	0.023	-97.2
<u>8</u>	-4944.0	1.5	0.031	-98.2
<u>9</u>	-5555.2	0.8	0.014	-136.5
<u>10</u>	-2435.0	0.7	0.030	-9.4
<u>24</u> meso	-3080.4	0.4	0.014	-98.6

a) Mittelwerte (s. 10.1.6)

b) gesamter Standardfehler von $\overline{\Delta H_C^0}$, gilt auch für $\overline{\Delta H_f^0}$

c) bezogen auf $\overline{\Delta H_C^0}$

4.2 Sublimationsenthalpien

Zur Bestimmung von Verdampfungs- und Sublimationsenthalpien sind in der Literatur eine Vielzahl von Methoden beschrieben, so z. B. die direkte Dampfdruckmessung⁸²⁾, Effusion⁸³⁾, Gaschromatographie⁸⁴⁾ und Kalorimetrie⁸⁵⁾, um nur einige zu nennen. Jedoch werden diese Methoden für sehr kleine Dampfdrucke und hohe Verdampfungsenthalpien apparativ recht aufwendig oder sogar nicht mehr anwendbar, wenn z. B. wegen der thermischen Labilität einer Substanz ein oberes Temperaturlimit gesetzt ist. Infolgedessen sind nur wenige Sublimationsenthalpien in der Literatur beschrieben, die höher als 30 kcal/mol liegen.

4.2.1 Meßmethode

Für die hier untersuchten Ethane schien die Überführungsmethode im gesättigten Gasstrom⁸⁶⁾ gut geeignet zu sein. Dabei wird ein inertes Gas mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit über die zu untersuchende Substanz geleitet. Bei genügend langsamem Gasstrom stellt sich der Sättigungsdruck der Substanz als Partialdruck ein. Die überführte Substanzmenge ist dem Dampfdruck proportional. Messungen bei verschiedenen Temperaturen ergeben die Verdampfungs- bzw. Sublimationsenthalpie.

Für die Ethane 1 - 9 werden Sublimationsenthalpien von bis zu 50 kcal/mol erwartet (s. Tab. 4-5). Aufgrund ihrer Thermostabilität ($T(t_{1/2} = 1 \text{ h}) = 110 - 230^\circ\text{C}$) ist jedoch die Meßtemperatur nach oben hin begrenzt. Daraus ergibt sich, daß im vermessenen Temperaturbereich nur sehr kleine Substanzmengen überführt werden. Es wird also eine sehr empfindliche Detektionsmethode benötigt.

Die Messungen wurden daher in einem Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor ähnlich dem von T. Clark⁸⁷⁾ beschriebenen Verfahren durchgeführt (s. 10.2).

In den folgenden Punkten wurde dieses Verfahren abgewandelt:

- a) Zum Sättigen des Gasstroms wurde eine Messingsäule mit größerem Durchmesser und mit Rippen zur besseren Wärmeübertragung verwendet.
- b) Die Substanz wurde mit kleinen Glasperlen vermischt, um die Oberfläche zu vergrößern und ein eventuelles Zusammenbacken der Substanz zu verhindern.
- c) Zur Temperaturmessung wurde ein Quarzthermometer verwendet.
- d) Temperatur und FID-Signal wurden über einen Tischrechner abgelesen und verarbeitet.

4.2.2 Testmessungen

Zur Überprüfung der Methode wurde versucht, einige literaturbekannte Sublimationsenthalpien zwischen 20 und 35 kcal/mol zu reproduzieren. Es muß jedoch beachtet werden, daß auch bei den Literaturwerten beträchtliche Unterschiede gefunden werden. Dies soll am Beispiel von Anthracen verdeutlicht werden. In Tab. 4-2 sind nach unterschiedlichen Methoden bestimmte Sublimationsenthalpien zusammengestellt.

Tab. 4-2 Einige Literaturwerte für die Sublimationsenthalpie von Anthracen

Methode	Lit.	Meßbereich [°C]	Sublimationsenthalpie [kcal/mol]
Isoteniskop	88)	100 - 210	21.0
Effusion	89)	30 - 100	24.6
Knudsen	90)	17 - 85	20.1
Knudsen, kalorimetrisch	91)	80 - 160	24.1
Torsion, Effusion	92)	64 - 88	23.9
spektroskopisch	93)	123 - 148	23.3

Selbst bei einer so häufig vermessenen Substanz wie Anthracen streuen die Werte innerhalb eines Bereichs von 4 - 5 kcal/mol.

Die hier bestimmten Werte sind in Tab. 4-3 aufgeführt und den entsprechenden Literaturdaten gegenübergestellt.

Tab. 4-3 Sublimationsenthalpien einiger Testverbindungen

Versuch	Verbindung	ΔH_{sub} [kcal/mol] (T-Bereich [°C])	Lit.-Werte	
			ΔH_{sub} [kcal/mol] (T-Bereich [°C])	Methode
1	Dibenzyl	21.8 (0 - 45)	20.1 (13 - 21)	Dampfdruckmess. 94)
			21.8 (25)	kalorimetrisch 85)
2	Dicumyl (Ethan <u>10</u>)	23.1 (20 - 75)	23.7 (60 - 101)	Überführung 95)
3	trans-Stilben	26.2 (20 - 65)	23.7 (25)	kalorimetrisch 85)
			21.7	96)
4	Triphenylmethan	27.2 (30 - 75)	23.9 (52 - 60)	Dampfdruckmess. 89)
5	1,3,5-Triphenylbenzol	29.8 (85 - 135)	33.6 (90 - 135)	Effusion 89)
6	p,p'-Di-tert.butyl-dicumyl (<u>1</u>)	30.1 (80 - 130)	38.5	geschätzt ^{a)}

a) s. Tab. 4-5, vgl. auch Text

Für Versuch 1 wird der kalorimetrisch ermittelte Wert reproduziert. Versuch 2 zeigt eine gute Übereinstimmung mit einem ebenfalls nach der Überführungsmethode bestimmten Wert. Für den Literaturwert wurde der überführte Dampf kondensiert und ausgewogen.

2-3 kcal/mol höhere Sublimationsenthalpien werden bei den Messungen 3 und 4 gefunden.

Für die Messungen 5 und 6 liegen die Meßwerte deutlich unter den erwarteten. Der Vergleichswert für Messung 6 (38.5 kcal/mol) beruht zwar auf einer aus Inkrementen abgeschätzten Verdampfungsenthalpie. Jedoch ergibt sich mit diesem Wert für Ethan 1 praktisch die gleiche Spannungsenthalpie wie für Ethan 10, für das die Sublimationsenthalpie experimentell bestimmt wurde (s. Tab. 4-6). Der Wert wird daher als verlässlich eingeschätzt.

4.2.3 Diskussion der Überführungsmethode

Für Messungen von Sublimationsenthalpien bis etwa 30 kcal/mol läßt sich diese Methode ideal anwenden. Die Durchführung der Messung gestaltet sich sehr einfach und der apparative Aufwand ist denkbar gering.

Bei ca. 30 kcal/mol scheint jedoch eine obere Grenze für die Sublimationsenthalpiebestimmung nach dieser Methode zu liegen. Schon bei Ethan 1, dem kleinsten der zu vermessenden Ethane, wurde wahrscheinlich eine zu geringe Sublimationsenthalpie gefunden. Außerdem mußte bereits bei Temperaturen bis 130°C gearbeitet werden. Für die Ethane 2 - 9 wären demnach noch höhere Meßtemperaturen erforderlich. Aufgrund ihrer bereits erwähnten Thermolabilität schien die Anwendung dieser Methode nicht mehr sinnvoll.

Es wurden deshalb die Schmelzenthalpien der Ethane 1 - 9 experimentell bestimmt und die Verdampfungsenthalpien abgeschätzt.

4.3 Schmelzenthalpien

Die Schmelzenthalpien wurden mit einem Differenz-Leistung-Scanning-Kalorimeter bestimmt. Die Substanzen wurden zusammen mit einer Referenz über ihren Schmelzpunkt hinaus mit einer konstanten Heizrate aufgeheizt. Die für den Schmelzvorgang verbrauchte Wärme wurde über einen Schreiber registriert. Die Flächeneichung wurde über die Schmelzwärme von reinstem Indium durchgeführt.

Für jede Substanz wurden zwei Messungen durchgeführt. Die Reproduzierbarkeit war besser als $\pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Eine Umrechnung der Schmelzwärmen auf 25°C wurde nicht durchgeführt, da die dazu erforderlichen Wärmekapazitätsdifferenzen zwischen fester und flüssiger Phase nicht bekannt sind. Der dadurch verursachte Fehler sollte jedoch klein sein.

Die Meßergebnisse sind in Tab. 4-5 zusammen mit den Verdampfungs- und Sublimationsenthalpien zusammengestellt.

4.4 Abschätzung der Verdampfungsenthalpien der Ethane 1 - 9, Sublimationsenthalpien

Die Abschätzung der Verdampfungsenthalpien wurde über Gruppeninkremente durchgeführt. Es wurden die von M. Ducros et al.⁹⁷⁾ beschriebenen Werte verwendet (s. Tab. 4-4). Sie beziehen sich auf 25°C .

Gegenüber anderen Inkrementverfahren⁹⁸⁾ werden von Ducros auch für Phenylsubstituenten differenzierte Werte angeführt. Beruhend auf demselben Basissatz experimenteller Verdampfungsenthalpien liefern die Ducros-Inkremente nahezu die gleichen Schätzwerte für ΔH_v^0 wie eine in der Diplomarbeit entwickelte Methode⁹⁹⁾.

Tab. 4-4 Gruppeninkremente zur Abschätzung von ΔH_v^0 ⁹⁷⁾

Gruppe ^{a)}	ΔH_v^0 [kcal/mol]	Gruppe ^{a)}	ΔH_v^0 [kcal/mol]	Gruppe ^{a)}	ΔH_v^0 [kcal/mol]
C-(C)(H) ₃	1.35	C-(C _b)(H) ₃	1.35	C _b -(C _b) ₂ (H)	1.35
C-(C) ₂ (H) ₂	1.19	C-(C _b)(C)(H) ₂	1.02	C _b -(C _b) ₂ (C)	0.98
C-(C) ₃ (H)	0.72	C-(C _b)(C) ₂ (H)	0.23		
C-(C) ₄	0.00	C-(C _b)(C) ₃	0.00		

a) die Atome in Klammern bezeichnen die nächsten Nachbarn des betrachteten C-Atoms; C_b steht für C-Atome in Aromaten

Aus den abgeschätzten Verdampfungsenthalpien und den gemessenen Schmelzenthalpien (s. 10.3) wurden die Sublimationsenthalpien berechnet (s. Tab. 4-5).

Tab. 4-5 Verdampfungs-, Schmelz- und Sublimationsenthalpien der Ethane 1 - 9

Ethan	ΔH_v^o a)	$\Delta H_m^b)$ [kcal/mol]	ΔH_{sub}^o c)	Ethan	ΔH_v^o a)	$\Delta H_m^b)$ [kcal/mol]	ΔH_{sub}^o c)
<u>1</u>	28.2	10.5	38.7	<u>6</u>	33.0	7.1	40.1
<u>2</u>	30.6	9.2	39.8	<u>7</u>	35.4	8.2	43.6
<u>3</u>	33.0	11.4	44.4	<u>8</u>	37.7	9.7	47.4
<u>4</u>	32.4	10.1	42.5	<u>9</u>	42.5	10.3	52.8
<u>5</u>	34.7	9.0	43.7				

a) geschätzt

b) gemessen (s. 10.3)

c) $\Delta H_{sub}^o = \Delta H_v^o + \Delta H_m$

4.5 Spannungsenthalpien

Auf die in 4. beschriebene Weise läßt sich die Gesamtspannung H_S^I bestimmen. Sie ist für die Ethane 10 und 24 gleich der Spannung, die sich beschleunigend auf die thermische Spaltung der zentralen C-C-Bindung auswirkt.

Dagegen beinhalten die Diphenylethane mit p-tert. Butylgruppen einen Spannungsanteil, der sicherlich keinen Einfluß auf die Thermolysegeschwindigkeit besitzt. Dieser Anteil ist die Spannung der beiden p-tert. Butylphenylgruppen (4.13 kcal/mol t.C₄H₉-C₆H₅¹⁵⁾). Daher wird für diese Verbindungen eine für die Thermolyse relevante Spannung H_S definiert, für die gilt

$$H_S = H_S^I - 8.26$$

Die Spannungsenthalpien und die zur Berechnung notwendigen Enthalpiedaten sind in Tab. 4-6 zusammengestellt.

Tab. 4-6 Spannungsenthalpien und zu ihrer Berechnung benötigte Enthalpiewerte für alle untersuchten Ethane $R^1R^2R^3C-CR^1R^2R^3$

Ethan	R ¹	R ²	R ³	ΔH _f ⁰ [kcal/mol]	ΔH _{sub} ^{0 a)} [kcal/mol]	ΔH _f ^{0 (g)} ΔH _f ^{N b)} [kcal/mol]	H _S ¹ [kcal/mol]	H _S	
<u>1</u>	CH ₃	CH ₃	4-t-BuC ₆ H ₅	- 72.0	38.7	-33.3	- 53.0	19.7	11.4
<u>4</u>	CH ₃	i-C ₃ H ₇	4-t-BuC ₆ H ₅ D, L	-105.7	42.5	-63.2	- 77.4	14.2	5.9
<u>5</u>	CH ₃	i-C ₄ H ₉	4-t-BuC ₆ H ₅ meso/D, L	-104.3	43.7	-60.6	- 87.7	27.1	18.8
<u>6</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-t-BuC ₆ H ₅	- 80.7	40.1	-40.6	- 73.5	32.9	24.6
<u>7</u>	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	4-t-BuC ₆ H ₅ meso/D, L	- 97.2	43.6	-53.6	- 83.8	30.2	21.9
<u>8</u>	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	4-t-BuC ₆ H ₅	- 98.2	47.4	-50.8	- 94.0	43.2	34.9
<u>9</u>	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	4-t-BuC ₆ H ₅	-136.5	52.8	-83.8	-114.5	30.7	22.4
<u>10</u>	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	- 9.4	23.7 ^{c)}	14.3	3.2	11.1	11.1
<u>24</u>	CH ₃	C ₂ H ₅	c-C ₆ H ₁₁ meso	- 98.6	27.0 ^{d)}	-71.6	-106.6	35.0	35.0

a) s. Tab. 4-5

b) Normalbildungsenthalpie aus Gruppeninkrementen

c) Lit. 95)

d) Lit. 100)

Aus der Tabelle geht deutlich der Anstieg der Spannung mit der Gruppengröße hervor. Erstaunlich sind der sehr kleine Wert von Ethan 4 und der recht große von Ethan 8. Die Abweichungen von erwarteten Werten werden besonders deutlich beim Vergleich von Thermolabilität und Spannung (s. 6.1).

Eine befriedigende Erklärung für diese Abweichungen konnte nicht gefunden werden. Eine Unsicherheit liegt sicher noch in der Abschätzung der Verdampfungsenthalpien; der Fehler dürfte jedoch nicht in dieser Größenordnung liegen. Eine weitere Möglichkeit wäre, daß für diese beiden Verbindungen Phasenumwandlungen unterhalb von 298 K auftreten, die die anderen Ethane nicht, bzw. erst bei höheren Temperaturen zeigen (oder umgekehrt). Da die Standardbildungsenthalpie einer Substanz ΔH_f^0 (und damit auch ihre Spannung) nur zwischen 0 und 298 K liegende Phasenumwandlungen beinhalten kann, könnten daraus die beobachteten Abweichungen resultieren. Diese beiden Verbindungen werden im folgenden nicht mehr für die Diskussion herangezogen.

5. EFF-Rechnungen

Empirische Kraftfeldrechnungen (EFF = empirical force field) beruhen auf einem Konzept von Westheimer¹⁰¹⁾. Diese Methode gestattet eine schnelle und bequeme Berechnung von Strukturen und Bildungsenthalpien organischer Moleküle.

Ein Kraftfeld beschreibt die potentielle Energie eines Moleküls in Abhängigkeit seiner Atomkernkoordinaten. Die Potentialausdrücke beruhen einerseits auf dem Modell des harmonischen Oszillators und zum anderen auf Wechselwirkungen von nichtgebundenen Atomen. Die potentielle Energie ist dabei eine relative Größe, die sich auf die Energie der sog. Referenzgeometrie bezieht. Diese Referenzgeometrie entspricht dem Begriff der spannungsfreien Molekülgeometrie¹⁶⁾.

Die empirische Berechnung von Moleküleigenschaften ist ein induktives Verfahren, wobei die Parameter durch Vergleich mit entsprechenden experimentellen Größen angepaßt werden.

Da die Parametrisierung jedoch mit relativ einfachen Testverbindungen erfolgt, kann erst der Vergleich mit experimentellen Daten komplizierterer Verbindungen die Leistungsfähigkeit eines Kraftfeldes beweisen¹⁷⁾.

5.1 Berechnungen anhand von zwei Kraftfeldern

Es wurden Strukturen und Bildungsenthalpien der Diphenylethane 10 - 18 berechnet. Für die Ethane mit unterschiedlichen Alkylgruppen wurde nur das meso-Isomere berechnet, da kinetische Untersuchungen für die D,L-Isomeren eine sehr ähnliche Bildungsenthalpie erwarten ließen (s. Kap. 3.3.3). Stellvertretend wurde die D,L-Form von Ethan 11 ($R^1 = CH_3$, $R^2 = C_2H_5$) mit dem MM2-Kraftfeld²⁵⁾ berechnet. Die erhaltene Bildungsenthalpie (8.2 kcal/mol) war praktisch identisch mit derjenigen der meso-Form (8.1 kcal/mol).

Zwar lassen sich Systeme mit konjugierten Doppelbindungen im allgemeinen nicht befriedigend berechnen¹⁷⁾; in Phenylalkanen ist jedoch das konjugierte System starr - die Mesomerie bleibt also auch in gespannten Systemen erhalten.

Die Berechnungen wurden mit zwei verschiedenen Kraftfeldern durchgeführt, dem Allinger(71)-Kraftfeld^{17, 102)} und dem neueren Allinger-Kraftfeld MM2²⁵⁾. Bei Rechnungen an symmetrischen hexaalkylierten Ethanen^{24, 100)} hatte das Kraftfeld MM2 sowohl hinsichtlich der Struktur als auch der Enthalpie die bessere Übereinstimmung mit experimentellen Werten gezeigt. Dieses Kraftfeld wurde jedoch erst kürzlich für Alkylbenzole parametrisiert.

Daher wurde zuerst auf das Allinger(71)-Kraftfeld zurückgegriffen, das mit Phenylparametern von Andose und Mislow ergänzt war¹⁰³⁾. Es standen zwei Parametersätze (SET B und SET C) zur Auswahl, die beide in Testrechnungen - allerdings an wenig gespannten Alkylbenzolen - Strukturdaten und Enthalpiewerte mit gleicher Verlässlichkeit lieferten¹⁵⁾.

Auch bei Anwendung auf Dialkyl-diphenylethane²⁸⁾ zeigte sich eine brauchbare Übereinstimmung mit dem Experiment. Gut stimmten vor allem Stabilitätsunterschiede zwischen Diastereomeren mit experimentell bestimmten Differenzen in der freien Bildungsenthalpie überein^{28, 104)}.

Die Enthalpiewerte in Tab. 5-1 beziehen sich auf das energetisch günstigste Konformere (Torsionswinkel $C_6H_5-C_q-C_q-C_6H_5 \approx 180^\circ$).

Mit dem Allinger(71)-Kraftfeld ergeben sich mit beiden Phenylparametersätzen höhere Bildungsenthalpien $\Delta H_f^0(g)$ und damit auch höhere Spannungsenthalpien (s. Tab. 5-1). Die H_S -Werte liegen bei SET C um ca. 3-5 kcal/mol (10 - 30 %) und bei SET B um 7 - 12 kcal/mol (35 - 60 %) höher als bei MM2.

Der jeweils durch den gespanntesten (Ethan 13, $R^1=CH_3/R^2=i-C_3H_7$) und den ungespanntesten Vertreter (Ethan 10, Dicumyl) abgesteckte H_S -Bereich ist bei SET B mit 22.5 kcal/mol am größten und bei

MM2 ($H_S=17.8$ kcal/mol) am kleinsten. Jedoch ist die Reihenfolge der Ethane hinsichtlich ihrer Spannung in allen drei Fällen die gleiche. Auch die relativen Unterschiede in den Spannungen jeweils zweier Ethane liegen in derselben Größenordnung.

Tab. 5-1 Bildungs- ($\Delta H_f^0(g)$) und Spannungsenthalpien (H_S)^{a)} der Tetraalkyldiphenylethane 10 - 18 aus Kraftfeldrechnungen (in kcal/mol)

	R^1	R^2	Allinger(71) SET B		Allinger(71) SET C		Allinger MM2		$n^{b)}$
			$\Delta H_f^0(g)$	H_S	$\Delta H_f^0(g)$	H_S	$\Delta H_f^0(g)$	H_S	
<u>10</u>	CH_3	CH_3	21.6	18.4	18.1	14.9	15.2	12.0	1
<u>11</u>	CH_3	C_2H_5	16.7	23.7	11.8	18.9	8.1	15.1	0
<u>12</u>	CH_3	$1-C_3H_7$	5.9	23.2	0.9	18.2	- 3.1	14.2	2
<u>13</u>	CH_3	$i-C_3H_7$	19.8	40.9	12.6	33.8	8.2	29.4	0
<u>14</u>	CH_3	$i-C_4H_9$	- 5.2	26.3	-10.8	20.7	-12.7	18.7	2
<u>15</u>	C_2H_5	C_2H_5	19.8	37.1	13.3	30.6	10.1	27.4	0
<u>16</u>	C_2H_5	$1-C_3H_7$	9.0	36.5	2.2	29.8	- 1.6	25.9	2
<u>17</u>	$1-C_3H_7$	$1-C_3H_7$	- 2.0	35.8	-	-	-13.2	24.6	4
<u>18</u>	$1-C_4H_9$	$1-C_4H_9$	-23.8	34.6	-31.3	27.1	-36.0	22.3	8

a) H_S -Berechnung (s.4.) mit Inkrementen nach Lit. ^{14, 15)}

b) Anzahl der nicht endständigen C-C-Bindungen mit Rotationsbarrieren (vgl. 11.2) $E_{Rot} < \text{kcal/mol}$

5.2 Vergleich von berechneten und gemessenen Enthalpiewerten

Die mit dem MM2-Kraftfeld berechneten Enthalpiewerte stimmen weitaus am besten mit den experimentellen Daten überein. Daher sind in Tab. 5-2 die mit dem Allinger(71)-Kraftfeld erhaltenen Werte nicht mehr aufgeführt.

Die Bildungsenthalpien müssen naturgemäß dieselben Differenzen zwischen Experiment und Rechnung zeigen wie H_S . Sie sind deshalb in Tab. 5-2 nicht mehr enthalten.

Tab. 5-2 Spannungsenthalpien nach EFF-Rechnung (MM2) und Verbrennungskalorimetrie der untersuchten sechsfach substituierten Ethane $R^1R^2R^3C-CR^1R^2R^3$ (alle Werte in kcal/mol)

	R^1	R^2	R^3	H_S (MM2) ^{a)}	H_S (exp.) ^{b)}	ΔH_S ^{c)}
<u>10</u>	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	12.0	11.1 11.4 ^{d)}	0.9 0.6
<u>14</u>	CH ₃	i-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	18.7	18.8 ^{d, e)}	-0.1
<u>15</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	27.4	24.6 ^{d)}	2.8
<u>16</u>	C ₂ H ₅	1-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	25.9	21.9 ^{d, e)}	4.0
<u>18</u>	1-C ₄ H ₉	1-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	22.3	22.4 ^{d)}	-0.1
<u>24</u>	CH ₃	C ₂ H ₅	c-C ₆ H ₁₁	34.8 ^{f)}	35.0	-0.2

a) meso-Form, wenn $R^1 \neq R^2$

b) s. Tab. 4-6

c) H_S (MM2) - H_S (exp.)

d) $R^3 = 4\text{-t.BuC}_6\text{H}_5$

e) meso/D,L (1:1)

f) s. Lit. 100)

Für die in Tab. 5-2 aufgeführten Ethane stimmen die berechneten Spannungsenthalpien sehr gut mit den Meßwerten überein. Für die Ethane 15 und 16 sind die Abweichungen etwas größer, die anderen Vertreter zeigen Abweichungen von weniger als 1 kcal/mol.

Am aussagekräftigsten sind sicherlich die Werte von Dicumyl (Ethan 1) und 3,4-Dicyclohexyl-3,4-dimethylhexan (24), da sie mit experimentell bestimmten Sublimationsenthalpien berechnet wurden.

5.3 Strukturdaten aus EFF-Rechnungen und Röntgenstrukturanalysen

Die wesentlichen mit dem MM2-Kraftfeld berechneten Strukturdaten sind in den Tabellen 5-3 und 5-4 zusammengefaßt und in einigen Fällen den Röntgenstrukturdaten gegenübergestellt. Die EFF-Werte beziehen sich auf die energiegünstigste Konformation.

In einigen Fällen wichen die Geometrien von der C_i bzw. C_2 -Symmetrie ab, das heißt, entsprechende Strukturdaten in den beiden Molekülhälften waren nicht mehr gleich. Waren die Abweichungen ≤ 0.3 pm in den Bindungslängen bzw. $\leq 0.4^\circ$ in den Bindungs- oder Torsionswinkeln, so wurde ein Durchschnittswert angegeben.

Abb. 5-1 erläutert die in den Tabellen 5-3 und 5-4 verwendeten Bezeichnungen.

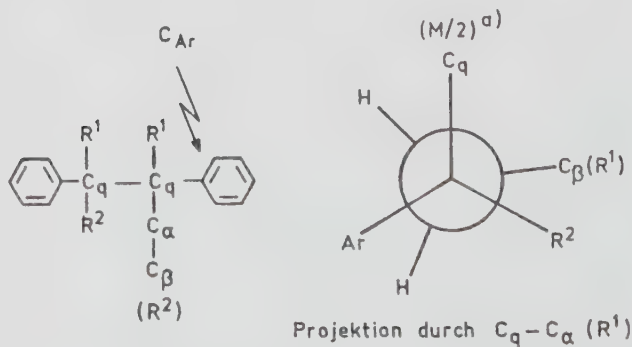


Abb. 5-1 Bezeichnung von Bindungslängen und Winkeln

a) Molekülhälfte

Tab. 5-3 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Tetraalkyl-diphenylethane 10 - 18 aus
EFF-Rechnungen (MM2) und Röntgenstrukturanalysen a)

		Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
		C_q-C_q	$C_q-C_q(R^1)$ $C_q-C_q(R^2)$ C_q-C_{Ar}	$C_q-C_q(R^1)$ $C_q-C_q(R^2)$ $C_{Ar}-C_q(R^2)$ $C_{Ar}-C_q-C_q(R^2)$	$C_q-C_q(R^1)$ $C_q-C_q(R^2)$ $C_q-C_q(R^1)$ $C_q-C_q(R^2)$
<u>10</u>	CH_3	157.4	155.5	111.8	-
	CH_3		155.5	111.8	-
			154.0	110.6	
<u>10</u>	exp. b)	158.5	154.5	109.9	106.4
			154.2	111.6	109.0
			152.3	110.8	109.0
<u>11</u>	CH_3	158.9	155.6	111.3	-
	C_2H_5		156.4	111.6	116.2
			154.1	109.8	110.6
<u>12</u>	CH_3	159.0	155.6	111.2	-
	$1-C_3H_7$		156.4	111.6	116.5
			154.1	109.8	110.6

Tab. 5-3 fortsetzung^{a)}

		Bindungslängen [pm]	Bindungswinkel [°]		
	R^1	R^2	$C_q - C_q$ $C_q - C_\alpha(R^1)$ $C_q - C_\alpha(R^2)$ $C_q - C_{Ar}$	$C_\alpha(R^1) - C_q - C_\alpha(R^2)$ $C_{Ar} - C_q - C_\alpha(R^1)$ $C_{Ar} - C_q - C_\alpha(R^2)$	$C_q - C_\alpha - C_\beta(R^1)$ $C_q - C_\alpha - C_\beta(R^2)$ $C_q - C_\alpha - C'_\beta(R^2)$
<u>13</u>	CH_3	$1-C_3H_7$	161.4 155.6 158.3 155.6	112.6/108.9 114.7/114.1 110.2/112.3	104.4/105.6 - 113.8/118.0 114.4/117.2
<u>14</u>	CH_3	$1-C_4H_9$	159.1 155.5 156.6 154.2	111.2 111.7 109.7	103.7 109.9 110.6 - 117.4
<u>15</u>	C_2H_5	C_2H_5	162.1 156.8 156.8 154.1	111.1 111.1 107.9	104.8 111.2 111.0 - 119.1 119.0
<u>15</u>	^{c)} exp. Molekül A		162.2 153.6/157.1 155.5/153.7 156.4/155.3	111.0/110.8 111.7/111.9 109.3/109.0	108.5/108.7 108.3/107.6 107.9/108.7 - 116.6/119.9 118.4/113.9
	Molekül B		163.5 156.7 154.2 155.8	108.3 111.2 109.6	109.4 108.6 111.2 - 118.0 118.1

Tab. 5-3 Fortsetzung a)

		Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]		
	R^1	R^2	C_q-C_q $C_q-C_\alpha(R^1)$ $C_q-C_\alpha(R^2)$ C_q-C_{Ar}	$C_q-C_q-C_\alpha(R^1)$ $C_q-C_q-C_\alpha(R^2)$ $C_q-C_q-C_{Ar}$	$C_\alpha(R^1)-C_q-C_\alpha(R^2)$ $C_{Ar}-C_q-C_\alpha(R^1)$ $C_{Ar}-C_q-C_\alpha(R^2)$	$C_q-C_\alpha-C_\beta(R^1)$ $C_q-C_\alpha-C_\beta(R^2)$
<u>16</u>	C_2H_5	$1-C_3H_7$	161.1 157.3 156.5 154.8	113.1 112.8 108.5	104.9 108.0 109.5	121.0 117.3
<u>17</u>	$1-C_3H_7$	$1-C_3H_7$	161.1 157.3 156.5 154.7	112.9 113.0 108.3	105.0 108.1 109.4	121.1 117.3
<u>18</u>	$1-C_4H_9$	$1-C_4H_9$	161.2 157.3 156.5 154.6	112.9 113.1 108.2	105.1 108.2 109.4	120.9 117.2
<u>18</u> exp. d)			163.8 158.2 155.8 155.4	111.6 111.9 108.7	107.4 107.3 109.8	119.1 116.1

a) Bezeichnung von Bindungslängen und Bindungswinkeln s. Abb. 5-1

b) s. Lit. 105)

c) s. Lit. 105) in der Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle mit unterschiedlicher Geometrie

d) s. Lit. 106)

Tab. 5-4 Ausgewählte Torsionswinkel der Tetraalkyl-diphenylethane 10 - 18 aus EFF-Rechnungen (MM2) und Röntgenstrukturanalysen^{a)}

	R^1	R^2	Punktgruppe	$C_{Ar}-C_q-C_q-X$ Ar X: R^1 R^2	$C_q-C_q-C_\alpha-C_\beta(Y)$ Y: R^1 R^2
<u>10</u>	$\underline{CH_3}$	CH_3	C_2	179.5 57.7 56.7	- -
<u>10</u>	exp. b)		C_i	56.7 57.8	- -
				180.0 59.5 58.3	- -
<u>11</u>	$\underline{CH_3}$	C_2H_5	C_i	179.9 58.1 57.0	- 177.8
<u>12</u>	$\underline{CH_3}$	$1-C_3H_7$	C_i	180.0 58.2 57.1	- 178.1
<u>13</u>	$\underline{CH_3}$	$i-C_3H_7$	stark verzerrt	170.4 68.3 49.2	- 80.7/157.1
				51.4 67.6	- 55.8/178.1
<u>14</u>	$\underline{CH_3}$	$i-C_4H_9$	C_i	180.0 58.3 57.0	- 176.6
<u>15</u>	$\underline{C_2H_5}$	C_2H_5	C_2	179.7 58.5 57.6	171.3 169.7
				57.8 58.3	168.6 170.3
<u>15</u>	exp. b)	Molekül A	C_2	164.0 76.6 45.8	180.0 85.4
			verzerrt	44.6 75.5	84.5 179.0
		Molekül B	C_i	180.0 61.7 57.6	176.4 172.5

Tab. 5-4 Fortsetzung^{a)}

	R^1	R^2	Punktgruppe	$C_{Ar}-C_q-C_q-X$ $X:$ Ar R^1 R^2		$C_q-C_q-C_\alpha-C_\beta(Y)$ $Y:$ R^1 R^2		
<u>16</u>	C_2H_5	$1-C_3H_7$	verzerrt C_i	178.9	59.2	59.6	85.5	173.7
<u>17</u>	$1-C_3H_7$	$1-C_3H_7$	C_i		61.3	57.4	85.5	173.7
<u>18</u>	$1-C_4H_9$	$1-C_4H_9$	C_i	179.9	60.3	58.7	85.8	173.5
<u>18</u>	exp. c)		C_i	179.9	60.3	58.7	85.9	173.5
				179.4	61.8	60.0	84.2	177.2
					61.0	59.8	84.2	177.2

a) Bezeichnung der Torsionswinkel s. Abb. 5-1

b) s. Lit. 105)

c) s. Lit. 106)

Mit dem Allinger(71)-Kraftfeld wurden für Bindungen, die nach MM2 über 157 pm lang waren, deutlich kleinere Werte gefunden. Die zentralen Bindungen waren um bis zu 2.5 pm kürzer. Außerdem ergaben sich stärkere Abweichungen der Bindungswinkel vom normalen Tetraederwinkel.

Die Ursache hierfür ist das unterschiedlich hart angesetzte Potential für die nichtbindenden Wechselwirkungen in den beiden Kraftfeldern (vgl. Lit. ²⁴).

Für die drei Ethane 10, 15 und 18 sind Röntgenstrukturdaten bekannt (vgl. Tab. 5-3 und 5-4). Wegen der guten Übereinstimmung mit den nach MM2 berechneten Strukturen sollen nur kurz einige Trends vergleichend diskutiert werden.

Nach Rechnung werden fast immer stärkere Abweichungen der Bindungswinkel vom normalen Tetraederwinkel gefunden. Auch die berechneten Torsionswinkel weichen etwas stärker vom Normalfall ab. Dagegen sind im Kristall die zentralen Bindungen etwas stärker gedehnt.

Der Vergleich der Bindungen zwischen zentralem C-Atom und den drei Substituenten in Rechnung und Messung läßt keine Systematik erkennen.

Bei diesem Vergleich zwischen Rechnung und Messung muß jedoch beachtet werden, daß im Kristall nicht unerhebliche Packungskräfte wirksam werden können, die in einer Rechnung für die Gasphase nicht erfaßt werden.

5.4 Rotationsbarrieren der Tetraalkyl-diphenylethane 10 - 18

Außer den energiegünstigsten Konformationen eines Moleküls lassen sich mit dem MM2-Kraftfeld auch weniger günstige Konformere berechnen.

Dabei wird ein Diederwinkel festgehalten und die restlichen Koordinaten werden minimiert. Wird der fixierte Winkel nun sukzessive verändert, so erhält man Punkte, die auf der Potentialkurve der Rotation um eine Bindung liegen. Auf diese Weise

lassen sich Energiemaxima und -minima bei einer Rotation erhalten.

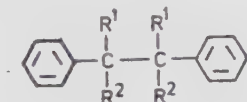
Bei diesem Verfahren muß beachtet werden, daß die Koordinaten nur in gewissen Grenzen minimiert werden können. Durch die Input-Struktur ist ein bestimmter Potentialtopf auf der Energiehyperfläche vorgegeben, der diese Grenzen festlegt.

Würde der fixierte Winkel zur absoluten Energieminimierung eine Geometrie erfordern, die außerhalb dieser Grenzen liegt, so wird dieses 'absolute' Minimum in den meisten Fällen nicht erreicht.

Außerdem liegen die relativen Energien bei vielen Rotameren in einem Bereich, wo die Leistungsfähigkeit des Kraftfeldes neu überprüft werden müßte.

Eine quantitative Diskussion dieser Energien ist daher sicher nur bedingt möglich. Jedoch können sie für qualitative Aussagen besonders innerhalb homologer Reihen hilfreich sein (s. 6.1.4 und 6.2).

Es wurden Rotameren-Energien der Diphenylethane 10 - 18 bezüglich der zentralen C-C-Bindung C_q-C_q , den Bindungen zu den aliphatischen Resten C_q-R^1 , bzw. C_q-R^2 und dem Phenylrest C_q-Ar berechnet.



Die ausführlichen Daten befinden sich im experimentellen Teil (s. 12.3).

5.4.1 Rotation um die zentrale Bindung

Die relativen Energien SE für die Rotation um die zentrale Bindung wurden für die Diphenylethane 10 - 17 berechnet. Ethan 18 ($R^1 = R^2 = 1-C_4H_9$) ließ sich aus programmtechnischen Gründen nicht mehr berechnen. Stellvertretend sind zwei dieser Kurven in Abb. 5-2 dargestellt.

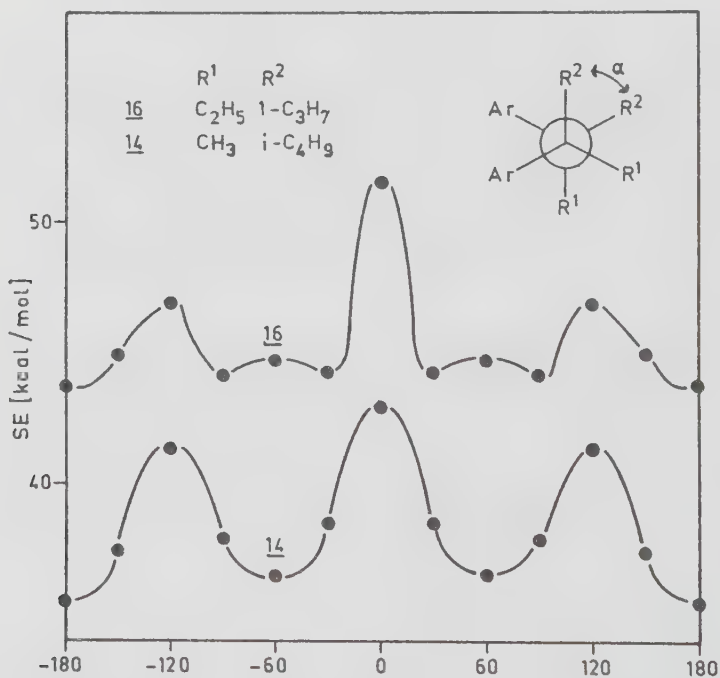


Abb. 5-2 Rotationspotentiale (SE = relative Energie) für die zentrale Bindung der Tetraalkyl-diphenylethane 14 und 16

Die untere Kurve steht als Beispiel für die Ethane 10 - 12, 14 und 15, die obere für die Ethane 13, 16 und 17 (s. Tab. 5-5).

Innerhalb der beiden Serien unterscheiden sich die Ethane nur hinsichtlich der relativen Lage ihrer SE-Werte und der Höhe ihrer Maxima und Minima.

Die untere Kurve zeigt zwei Minima bei 180° und 60° und zwei Maxima bei 120° und 0° (entsprechend bei negativen Winkeln).

Die obere Kurve verhält sich ähnlich, zeigt aber bei 60° ein Nebenmaximum und bei 90° bzw. 30° zwei Nebenminima.

Die Maxima und Minima sind in Tab. 5-5 zusammengestellt.

Tab. 5-5 Energiemaxima und -minima bei der Rotation um die zentrale Bindung bei den Diphenylethanen 10 - 17

	R^1	R^2	SE der Minima ^{a)} $\alpha^{b)}$		SE der Maxima ^{a)} $\alpha^{b)}$	
			180°	60°	120°	0°
<u>10</u>	CH ₃	CH ₃	22.4	23.6	27.5	27.4
<u>11</u>	CH ₃	C ₂ H ₅	28.5	29.5	34.2	35.5
<u>12</u>	CH ₃	1-C ₃ H ₇	29.4	30.5	35.2	36.6
<u>14</u>	CH ₃	i-C ₄ H ₉	35.5	36.5	41.3	42.9
<u>15</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	43.3	43.9	49.4	51.8
			$\alpha^{b)}$		$\alpha^{b)}$	
			180°	$90^\circ/30^\circ$	120°	0°
<u>13</u>	CH ₃	i-C ₃ H ₇	44.8	46.5/47.1	51.3	53.0
<u>16</u>	C ₂ H ₅	1-C ₃ H ₇	43.7	44.1/44.2	46.9	51.5
<u>17</u>	1-C ₃ H ₇	1-C ₃ H ₇	44.3	45.0/45.4	47.3	53.4

a) SE in kcal/mol

b) Diederwinkel $R^2-C_q-C_q-R^2$ (s. Abb. 5-2)

Tab. 5-5 zeigt deutlich, daß in allen Fällen das anti-Konformere ($\alpha=180^\circ$) am stabilsten ist. Die gauche-Rotameren ($\alpha=60^\circ$)

bzw. $\alpha=90^\circ/60^\circ$) liegen etwas höher (0.4 - 2.3 kcal/mol). Erwartungsgemäß wird bei $\alpha = 0^\circ$ die höchste Energie gefunden.

5.4.2 Rotationen um die Bindungen zum zentralen C-Atom

Die relativen Energien (SE) für die Rotationen um die C_q-R^1 -Bindungen wurden für die Diphenylethane 15 - 18 ($R^1 \neq CH_3$), diejenigen um die C_q-R^2 -Bindungen für die Ethane 11 - 18 berechnet.

Die Kurvenverläufe waren unsymmetrisch und recht kompliziert (s. Abb. 5-3); fast jede Verbindung zeigte spezielle Eigenheiten.

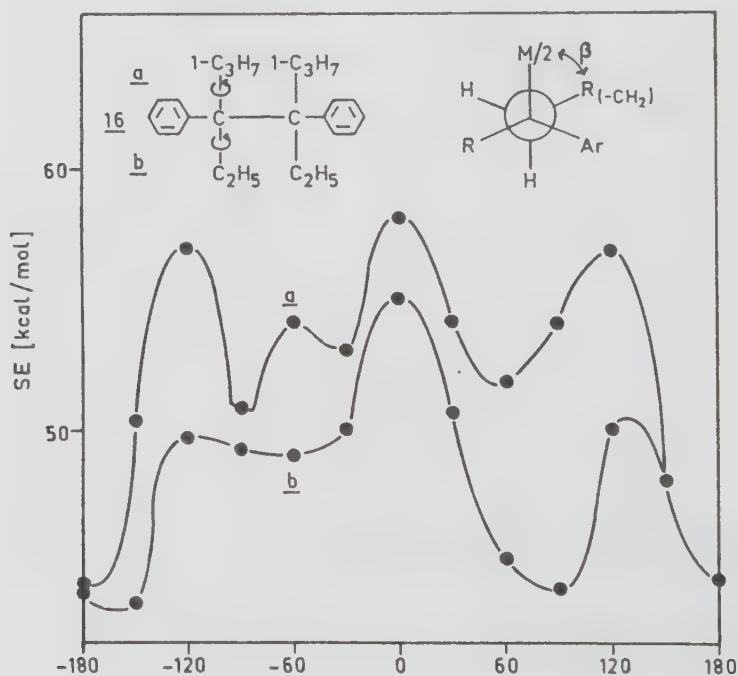


Abb. 5-3 Rotationspotentiale für die C_q-R^1 -^(b) und die C_q-R^2 -^(a) Bindung in Ethan 16

Wie erwartet liegt die Kurve für die Bindung zum größeren Rest (C_q-R^2) hin deutlich höher. Unerwartet dagegen ist, daß für die Diphenylethane mit vier gleichen Alkylsubstituenten fast dieselben beiden Kurvenverläufe gefunden werden. Diese Verbindungen verhalten sich demnach so, als ob die Alkylreste paarweise unterschiedlich wären (s. 6.3.1).

Die Rotationen um die C_q -Ar-Bindungen (berechnet für die Diphenylethane 10 - 18) zeigen einfachere Energieverläufe (s. Abb. 5-4). Es treten zwei Minima bei 90° und -90° und zwei Maxima etwa bei 180° und 0° auf, wobei statt des einen Maximums bei 0° in einigen Fällen zwei Maxima bei 30° und -30° liegen können.

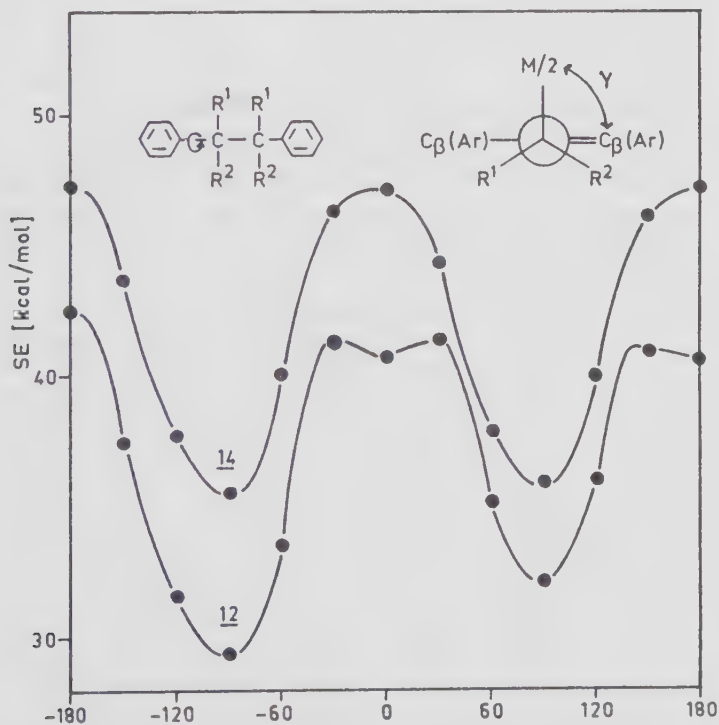


Abb. 5-4 Rotationspotentiale für die C_q -Ar-Bindungen in den Diphenylethanen 12 ($R^1 = CH_3$, $R^2 = 1-C_3H_7$) und 14 ($R^1 = CH_3$, $R^2 = i-C_4H_9$)

Aufgrund der Symmetrie der Phenylgruppe müßte eigentlich auch ein symmetrischer Potentialverlauf resultieren; sowohl die zwei Maxima als auch die beiden Minima müßten die gleiche Energie aufweisen. Ganz streng wird dies jedoch nur bei den beiden Ethanen 10 ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$) und 14 ($R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = i\text{-C}_4\text{H}_9$) beobachtet. Bei allen anderen werden Verzerrungen im Kurvenverlauf gefunden.

Die Ursache liegt sicher darin, daß - wie anfangs erwähnt (s. 5.4) - bei einigen fixierten Diederwinkeln das zugehörige 'absolute' Minimum nicht erreicht werden konnte.

Deshalb ist es sicher sinnvoll, die SE-Differenz zwischen dem tiefsten gefundenen Minimum und dem tiefsten Nebenmaximum als Rotationsbarriere zu diskutieren.

5.4.3 Höhe der Rotationsbarrieren

In Tab. 5-6 ist für jede der betrachteten Bindungen in den Diphenylethanen die höchste Rotationsbarriere aufgeführt.

Tab. 5-6 Höchste Rotationsbarriere (E_{Rot}) für jede von einem zentralen C-Atom ausgehende Bindung in den Diphenylethanen 10 - 18

	R^1	R^2	E_{Rot} kcal/mol ^{a)}				
			Bindung:				
			$\text{C}_q\text{-C}_q$	$\text{C}_q\text{-R}^1$	$\text{C}_q\text{-R}^2$	$\text{C}_q\text{-Ar}$	$\text{C}_q\text{-Ar}^b)$
<u>10</u>	CH_3	CH_3	5.0	-	-	8.3	8.3
<u>11</u>	CH_3	C_2H_5	7.0	-	11.7	13.6	11.5
<u>12</u>	CH_3	$1\text{-C}_3\text{H}_7$	7.2	-	11.9	13.1	11.1
<u>13</u>	CH_3	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	8.7	-	10.2	19.6	9.4
<u>14</u>	CH_3	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	7.4	-	12.3	11.7	11.6
<u>15</u>	C_2H_5	C_2H_5	8.5	10.4	10.4	16.1	14.0
<u>16</u>	C_2H_5	$1\text{-C}_3\text{H}_7$	7.8	11.6	14.5	19.2	14.7
<u>17</u>	$1\text{-C}_3\text{H}_7$	$1\text{-C}_3\text{H}_7$	9.1	12.0	15.0	17.6	7.0
<u>18</u>	$1\text{-C}_4\text{H}_9$	$1\text{-C}_4\text{H}_9$	c)	12.0	14.7	20.1	12.4

Fußnoten s. nächste Seite

- a) SE-Differenz zwischen dem Maximum und dem Minimum
- b) SE-Differenz zwischen dem tiefsten Nebenmaximum und dem Minimum
- c) konnte nicht bestimmt werden

Die Barrieren bei Rotation um die zentrale Bindung sind erstaunlich klein. Sie schwanken weitgehend unabhängig von der Gruppengröße zwischen 7 und 9 kcal/mol (Ausnahme: Ethan 10).

Die Barrieren bei den Seitenketten liegen durchweg höher. Die Bindung zum kleineren Rest hin zeigt eine ca. 3 kcal/mol kleinere Rotationsbarriere (Ethan 16). Dieser Effekt tritt auch bei den Diphenylethanen 17 und 18 mit gleichen Alkylgruppen ($R^1 = R^2$) auf, d.h. einer der beiden Reste verhält sich bezüglich seiner Anordnung im Molekül so, als ob er kleiner wäre.

Die Rotation um die C_q -Ar-Bindung (letzte Spalte von Tab. 5-6) scheint auffallend stark behindert zu sein. Die Barriere liegt in fast allen Fällen höher als diejenige um die zentrale Bindung und fast so hoch wie bei C_q - R^2 .

Experimentelle Ergebnisse für ein ähnliches System machen diesen Befund wahrscheinlich. In dem Dialkyl-diphenylethan mit $R^1 = H$, $R^2 = t.C_4H_9$ ist die Rotation um die C_{Ar} -CH-Bindung so stark behindert, daß schon bei Raumtemperatur die o- und m-C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum unterscheidbar sind¹⁰⁴).

6. Diskussion und Interpretation der Ergebnisse

6.1 Thermolabilität und Spannung

Die Zerfallsneigung von hochsubstituierten Ethanen wird wesentlich von ihrer Grundzustandsspannung H_S beeinflusst. Die enthalpischen Verhältnisse während der Spaltung der zentralen Bindung sind in Abb. 6-1 anschaulich dargestellt.

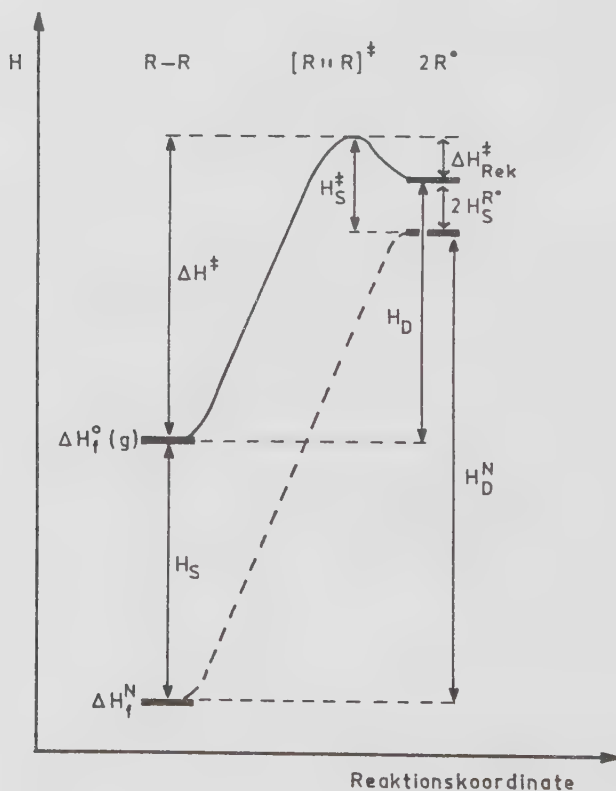


Abb. 6-1 Enthalpiediagramm für den thermischen Zerfall hochsubstituierter Ethane ($R - R \rightarrow 2 R^\bullet$)

H_D	: Bindungsdissoziationsenthalpie des gespannten Ethans
H_D^N	: Bindungsdissoziationsenthalpie des ungespannten Ethans
$\Delta H^\ddagger$	: Aktivierungsenthalpie der Dissoziation
$\Delta H_{\text{Rek}}^\ddagger$	: Aktivierungsenthalpie der Rekombination
H_S	: Spannungsenthalpie des Grundzustands
$H_S^\ddagger$	: Spannungsenthalpie im Übergangszustand
$H_S^{R\cdot}$	: Spannungsenthalpie eines Radikals

Zur Überprüfung der Gültigkeit dieses Sachverhaltes für die untersuchten Diphenylethane wurde $\Delta H^\ddagger$ gegen die Spannung H_S aufgetragen (s. Abb. 6-2). Es scheint ein linearer Zusammenhang zu bestehen, jedoch streuen die Werte recht stark.

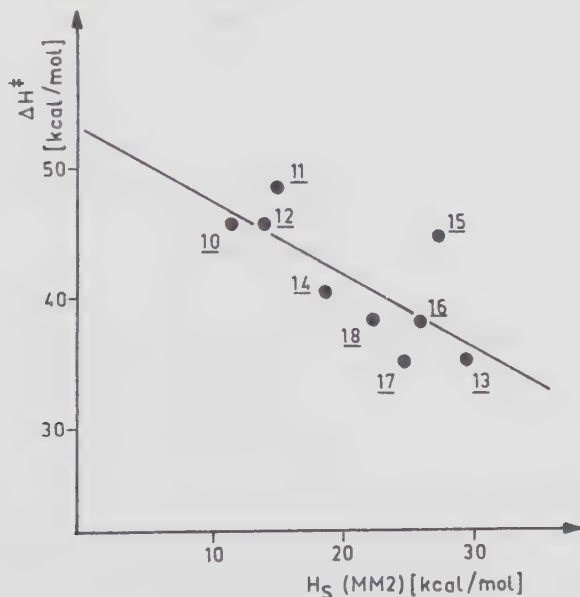


Abb. 6-2 Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenthalpie des Zerfalls der Ethane 10 - 18 und der berechneten Spannungsenthalpie $H_S(\text{MM2})$ (vgl. Tab. 6-1).

$$\Delta H^\ddagger = 53.2 (\pm 4.5) - 0.57 (\pm 0.21) H_S \quad r = -0.72$$

Dagegen zeigt sich eine bessere lineare Beziehung zwischen der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ und der Spannung (s. Abb. 6-3). Dies war auch schon in früheren Arbeiten für die Thermolyse anders substituierter Ethane festgestellt worden^{107, 26, 27}).

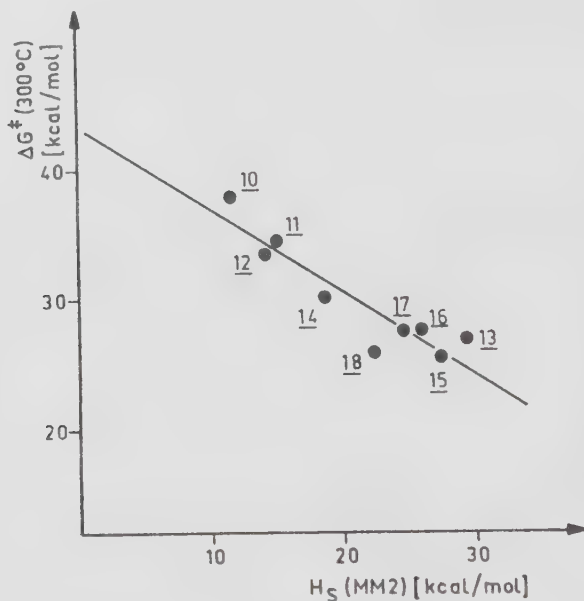


Abb. 6-3 Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenthalpie des Zerfalls $\Delta G^\ddagger$ der Ethane 10 - 18 und der berechneten Spannungsenthalpie $H_S(\text{MM2})$ (vgl. Tab. 6-1).
 $\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 43.3 (\pm 2.3) - 0.64 (\pm 0.11) H_S \quad r = -0.92$

Ein Grund für die schlechtere Korrelation zwischen $\Delta H^\ddagger$ und H_S könnte sein, daß sich Fehler (z.B. Temperaturfehler) auf die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation und damit auf $\Delta G^\ddagger$ weniger stark auswirken als auf $\Delta H^\ddagger$ 72).

Entscheidend jedoch ist, daß die Thermolysen der einzelnen Ethane bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht wurden, vor allem

aber bei Temperaturen, die sich stark von der Bezugstemperatur für H_S (25°C) unterscheiden.

Um eine sinnvolle Beziehung zwischen zwei enthalpischen Größen zu erhalten, müssen beide auf dieselbe Temperatur bezogen sein. Für die $\Delta H^\ddagger/H_S$ -Korrelation heißt das, daß entweder $\Delta H^\ddagger$ von der Meßtemperatur T auf 25°C umgerechnet werden muß

$$\Delta H^\ddagger(298 \text{ K}) = \Delta H^\ddagger(T) + \int_T^{298} \Delta C_p^\ddagger dT$$

oder H_S auf die Meßtemperatur T

$$H_S(T) = H_S(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \Delta C_p dT.$$

$\Delta C_p^\ddagger$ ist die Differenz der molaren Wärmekapazitäten von Übergangs- und Grundzustand und ΔC_p die C_p -Differenz von gespannter und hypothetisch ungespannter Substanz im Gaszustand. Diese beiden Größen waren jedoch nicht zugänglich und deshalb in der Korrelation von $\Delta H^\ddagger$ und H_S nicht zu berücksichtigen. Unterschiedliche Beträge von $\Delta C_p^\ddagger$ bzw. ΔC_p für die einzelnen Verbindungen, d.h. die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit von $\Delta H^\ddagger$ bzw. H_S sind wohl ein Hauptgrund für die starke Streuung in Abb. 6-2.

$\Delta C_p^\ddagger$ beschreibt aber auch die Temperaturabhängigkeit von $\Delta S^\ddagger$

$$\Delta S^\ddagger(298 \text{ K}) = \Delta S^\ddagger(T) + \int_T^{298} (\Delta C_p^\ddagger/T) dT$$

Da $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ mit unterschiedlichen Vorzeichen in $\Delta G^\ddagger$ eingehen

$$\Delta G^\ddagger(T) = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger,$$

kompensiert sich ihre Temperaturabhängigkeit weitgehend^{108a)}.

Für die Auftragung von $\Delta G^\ddagger$ gegen H_S bedeutet dies, daß sich die Bezugstemperatur auf die Güte einer $\Delta G^\ddagger/H_S$ -Korrelation viel weniger auswirkt als auf die einer $\Delta H^\ddagger/H_S$ -Korrelation. Wahrscheinlich beruht die bessere Korrelation der freien Aktivierungsenthalpie mit der Spannung auf dieser Kompensation.

6.1.1 Formale Aussagemöglichkeit einer $\Delta G^\ddagger/H_S$ Korrelation

Eine Korrelation der Grundzustandsspannung (H_S) sollte prinzipiell nur mit einer anderen Enthalpiegröße (ΔH) bzw. einer Größe, die nur durch H_S -Änderungen beeinflusst wird, möglich sein.

Für den thermischen Zerfall substituierter Ethane geht der Zusammenhang zwischen $\Delta H^\ddagger$ und H_S (gleiche Bezugstemperatur für beide) anschaulich aus Abb. 6-1 hervor:

$$\Delta H^\ddagger = H_D^N - (H_S - H_S^\ddagger)$$

Für den Fall einer linearen Abhängigkeit der Spannung im Übergangszustand von der Grundzustandsspannung ($H_S^\ddagger = a \cdot H_S$) folgt:

$$\Delta H^\ddagger = H_D^N - (1 - a)H_S.$$

Aus dieser Beziehung ergibt sich als Achsenabschnitt die Bindungsdissoziationsenthalpie des ungespannten Vertreters H_D^N der untersuchten Verbindungsklasse.

Die Steigung spiegelt die Empfindlichkeit der thermischen Stabilität dieser Substanzklasse auf eine Änderung der Grundzustandsspannung wieder. Der Faktor a entspricht dem relativen Anteil von $H_S^\ddagger$ ($a = H_S^\ddagger/H_S$).

Da bei einer Korrelation von $\Delta G^\ddagger$ mit H_S zwei prinzipiell verschiedene Größen verglichen werden, kann ein sinnvoller Zusammenhang nur unter bestimmten Voraussetzungen bestehen.

Wenn beispielsweise eine isokinetische Beziehung vorliegen sollte, ($\delta\Delta H^\ddagger \sim \delta\Delta S^\ddagger$), besteht wegen $\Delta H^\ddagger \sim H_S$ auch ein linearer Zusammenhang zwischen $\Delta S^\ddagger$ und H_S :

$$\Delta S^\ddagger = S_D^N + bH_S.$$

(S_D^N = Entropieänderung bei der Dissoziation der ungespannten Verbindung)

Damit ergibt sich für $\Delta G^\ddagger$

$$\begin{aligned}\Delta G^\ddagger(T) &= H_D^N - (1 - a)H_S - T\Delta S^\ddagger \\ &= G_D^N - (1 - a - bT)H_S\end{aligned}$$

(G_D^N = Änderung der freien Enthalpie bei der Dissoziation der ungespannten Verbindung), wobei auch hier wieder alle Größen auf dieselbe Temperatur bezogen sein sollten. Allerdings kann $\Delta G^\ddagger$ ohne allzu großen Fehler auf andere Temperaturen extrapoliert werden (s. 6.1).

In diesem Fall ist also ein Zusammenhang zwischen $\Delta G^\ddagger$ und H_S gegeben.

Für eine isokinetische Beziehung ist der Betrag der Steigung $|m|$ der $\Delta G^\ddagger/H_S$ -Korrelation immer um das Glied bT größer als bei der $\Delta H^\ddagger/H_S$ -Beziehung (außer $b = 0$: isentropische Beziehung). Im isokinetischen Fall besagt z.B. eine Steigung mit $|m| = 1$, daß der Einfluß von im Übergangszustand vorhandener Spannung durch den spannungsabhängigen Entropieterm kompensiert wird ($a = bT$).

6.1.2 Korrelation von $\Delta G^\ddagger$ - mit H_S -Werten

Der Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenthalpie der Thermolyse der Diphenylethane 10 - 18 und der berechneten (MM2) Spannung läßt sich beschreiben durch

$$\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 43.3(\pm 2.3) - 0.64(\pm 0.11)H_S(\text{MM2}) \quad [\text{kcal/mol}]$$

$r = -0.92$

Die Werte, die dieser und den folgenden Korrelationen zugrunde liegen, sind in Tab. 6-1 zusammengestellt.

Unter Verwendung der experimentell bestimmten H_S -Werte resultiert die Beziehung

$$\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 48.7(\pm 1.0) - 0.98(\pm 0.05)H_S(\text{exp}) \quad [\text{kcal/mol}],$$

wobei jedoch nur für sechs Diphenylethane eine gemessene Spannung

bekannt war (s. Tab. 6-1). Hier liegt der Betrag der Steigung etwas höher.

Mit denselben sechs Ethanen ergibt sich jedoch auch mit berechneten H_S -Werten eine Korrelation

$$\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 46.8(\pm 2.8) - 0.81(\pm 0.13)H_S(\text{MM2}) \text{ [kcal/mol]},$$

die ebenfalls eine betragsmäßig höhere Steigung aufweist. Dieser Effekt scheint also nur auf die willkürliche Auswahl dieser sechs Ethane zurückzuführen zu sein. Für die folgende Interpretation wird daher die für alle untersuchten Diphenylethane gefundene $\Delta G^\ddagger/H_S(\text{MM2})$ -Korrelation verwendet, wobei die Diskussion hier unter Annahme einer isokinetischen Beziehung geführt werden soll (s. aber auch 6.1.3).

Tab. 6-1 Aktivierungsparameter des Zerfalls, berechnete und gemessene Spannungsenthalpien der in den Korrelationen verwendeten Diphenylethane ($R^1R^2\text{PhC}-\text{CPhR}^1R^2$)

R^1	R^2	Ethan ^{a)}	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$H_S(\text{MM2})$	Ethan	$H_S(\text{exp.})^a)$
				[kcal/mol]			[kcal/mol]
CH_3	CH_3	<u>10</u>	45.7	37.8	12.0	<u>1/10</u>	11.4/11.1
CH_3	C_2H_5	<u>11</u>	48.4	34.4	15.1	-	-
CH_3	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	<u>12</u>	45.6	33.4	14.2	-	-
CH_3	$i-\text{C}_3\text{H}_7$	<u>13</u>	35.1	26.8	29.4	-	-
CH_3	$i-\text{C}_4\text{H}_9$	<u>14</u>	40.4	30.1	18.7	<u>5^{b)}</u>	18.8
C_2H_5	C_2H_5	<u>15</u>	44.7	25.4	27.4	<u>6</u>	24.6
C_2H_5	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	<u>7^{b)}</u>	38.1	27.5	25.9 ^{c)}	<u>7^{b)}</u>	21.9
$1-\text{C}_3\text{H}_7$	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	<u>17</u>	34.9	27.5	24.6	-	-
$1-\text{C}_4\text{H}_9$	$1-\text{C}_4\text{H}_9$	<u>18</u>	38.2	25.7	22.3	<u>9</u>	22.4

a) für die unsymmetrischen Ethane ($R^1 \neq R^2$) die meso-Form

b) 1:1-Gemisch von meso- und D,L-Form

c) Ethan 16 meso

Aus dem Betrag der Steigung ($|m| = 0.64$) geht hervor, daß sich im Übergangszustand noch 36 % Grundzustandsspannung auf die freie Aktivierungsenthalpie auswirken müssen. Diese $0.36 H_S$ setzen sich zusammen (s. 6.1.1) aus der Restspannung im Übergangszustand (aH_S) und einem entgegengesetzt auf $\Delta G^\ddagger$ wirkenden entropischen Anteil (bTH_S).

Da wie bereits erwähnt die Temperaturabhängigkeit von $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ nicht bekannt ist, lassen sich die beiden Anteile nicht separieren. Die Restspannung $H_S^\ddagger$ muß jedoch in jedem Fall höher sein als $0.36 H_S$ und zwar um so höher, je stärker $\Delta S^\ddagger$ durch die Spannung beeinflusst wird ($a = 0.36 + bT$).

Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität muß dem Übergangszustand der Rekombination der entsprechenden Radikale dieselbe Spannung zugeordnet werden.

Enthält ein Radikal die Spannung H_S^R , ergibt sich als Aktivierungsenthalpie der Rekombination

$$\Delta H_{\text{Rek}}^\ddagger = H_S^\ddagger - 2 H_S^R$$

(s. Abb. 6-1). Für die hier in Betracht kommenden Benzylradikale sind keine Spannungswerte H_S^R bekannt. Für Trialkylmethylradikale ($R_3C^\bullet$) wurde die Spannung als erste Näherung aus EFF-Rechnungen für tert. Carbeniumionen²⁴⁾ (R_3C^+) bzw. für Trialkylmethane (R_3CH)¹⁰⁹⁾ auf bis zu 10 % der Spannung des entsprechenden Ethans (R_3C-CR_3) abgeschätzt.

Wird dieser Wert auch für die Benzylradikale angenommen - für zwei Radikale also 20 % von H_S - so verbleibt zwischen Übergangszustand und Radikalen eine Spannungsdifferenz und damit ein $\Delta H_{\text{Rek}}^\ddagger$ von etwas mehr als 16 % der Grundzustandsspannung. Ein solcher Wert war auch schon bei der Untersuchung von hexaalkylierten Ethanen und ein etwas kleinerer für tetraalkylierte Succinonitrile²⁶⁾ gefunden worden.

Berücksichtigt man die Fehlerbreite der Steigung $|m| = 0.64$ (± 0.11) bzw. zieht die Möglichkeit in Betracht, daß die entstehenden Radikale mehr Spannung beinhalten als abgeschätzt,

so läßt sich auch der Fall diskutieren, daß die Spannung im Übergangszustand $H_S^\ddagger$ etwa gleich der Spannung der beiden Radikale ist. Das würde bedeuten, daß für die Rekombination der beiden Radikale praktisch keine Aktivierungsenthalpie ($\Delta H_{\text{Rek}}^\ddagger$) besteht.

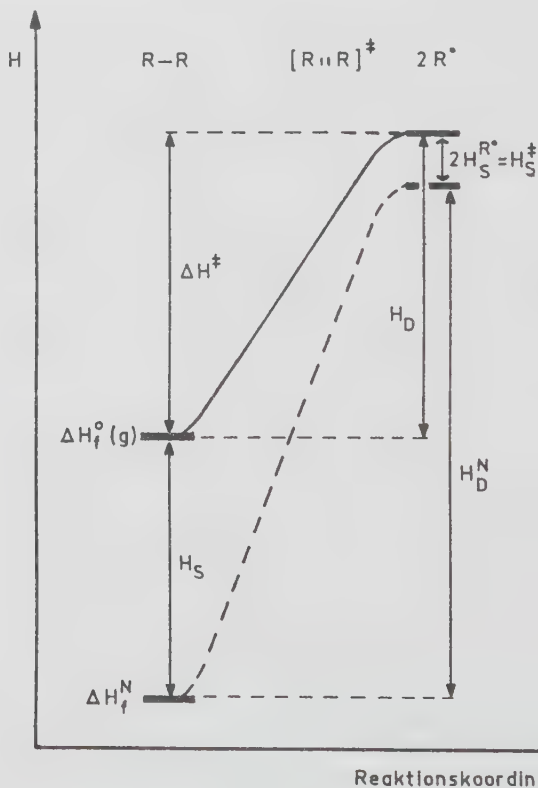


Abb. 6-4 Enthalpiediagramm für die Thermolyse hochsubstituierter Ethane ($R-R \rightarrow 2R^\bullet$)
Alternative zu Abb. 6-1

Die letztere Interpretation steht im Einklang mit kürzlich von Kaiser¹¹⁰⁾ durchgeführten ESR-Messungen der Rekombinationsgeschwindigkeit von 3-Ethyl-3-pentyl-Radikalen $(C_2H_5)_3C^\bullet$. Dabei war eine weitgehend temperaturunabhängige Geschwindigkeitskonstante k_{Dim} gefunden worden.

Zu diesem Ergebnis hatten auch schon ältere Untersuchungen an kleinen Alkylradikalen geführt^{111, 112, 113)}.

Unter diesen Voraussetzungen würde bei der Thermolyse substituierter Ethane ein Enthalpieverlauf wie in Abb. 6-4 resultieren. In Bezug auf die Enthalpie H entspricht der Übergangszustand $[R^\bullet \cdots R]^\ddagger$ bereits den beiden Radikalen.

Ein ΔG -Unterschied zwischen dem Übergangszustand und den Radikalen kann demnach nur auf entropischen Effekten beruhen. Eine Aktivierungsbarriere der Rekombination der Radikale sollte also einer reinen Entropiebarriere entsprechen.

6.1.3 Die Aktivierungsentropien bei der Thermolyse der Diphenylethane

Bei der Thermolyse zeigen die Diphenylethane sehr unterschiedliche Aktivierungsentropien: $\Delta S^\ddagger$ variiert in dieser Reihe von 13 e.u. bis 33 e.u. (s. Tab. 6-3).

Diese Variation liegt deutlich außerhalb der experimentellen Meßunsicherheit (mittlere Standardabweichung: $\Delta \Delta S^\ddagger = 3$ e.u.). Auch ein nicht erkannter systematischer Meßfehler kann nicht für die starken Entropieunterschiede verantwortlich gemacht werden, da die Aktivierungsdaten mit unterschiedlichen Meßmethoden reproduziert werden konnten (s. 3.3.3).

Um diesen Effekt zumindest qualitativ erklären zu können, muß auf die Faktoren eingegangen werden, die prinzipiell bei der Thermolyse einer Verbindung einen Beitrag zu $\Delta S^\ddagger$ liefern.

In Tab. 6-2 sind am Beispiel der Bindungsspaltung von Ethan die Terme aufgeführt, die die Aktivierungsentropie dieser einfachen Modellreaktion beeinflussen.

Tab. 6-2 Beiträge zur Aktivierungsentropie (300 K) des Zerfalls von Ethan $\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow 2 \text{CH}_3^\cdot$ (s. Lit. ^{108c})

Freiheitsgrade	$\Delta S^\ddagger$ e.u.
Translation (keine Änderung)	0
Rotation	3.4
Symmetrie (keine Änderung)	0
Interne Rotation (Rotationsbarriere der C-C-Bindung ändert sich von 3 auf 0 kcal)	1.4
Reaktionskoordinate: C-C-Streckschwingung (1000 cm^{-1}) $\longrightarrow \nu^\ddagger$	-0.1
4 Rocking-Schwingungen der CH_3 -Gruppen gehen über in 4 freie Rotationen der CH_3 -Gruppen	13.0
insgesamt	17.7
experimentell	17.2 ± 0.9

Bei dieser Reaktion wird offensichtlich der Hauptbeitrag zu $\Delta S^\ddagger$ durch den Übergang von Deformationsschwingungen der CH_3 -Gruppen in freie Rotationen geliefert.

Für die Thermolyse von sechsfach substituierten Ethanen sollte dieser Term etwas kleiner sein, da hier tert. Radikale entstehen, die sich im Übergangszustand bezüglich der freiwerdenden Rotation stärker behindern. Dafür spricht beispielsweise die Aktivierungsentropie von 13 e.u.²³), die für den Zerfall von Hexamethyl-ethan, einem dem Ethan noch recht ähnlichen Vertreter, gefunden wurde.

Für die Aktivierungsentropie in der Serie der Tetraalkyl-diphenylethane dürften nun aber verstärkt solche Terme eine Rolle spielen, die mit der internen Rotation verknüpft sind.

a) Die Häufung von großen Gruppen an der zentralen C-C-Bindung

führt zu starken Einschränkungen von Beweglichkeiten im Grundzustand. So zeigen die zentrale C-C-Bindung und vor allem die Bindungen zwischen einem zentralen C-Atom und den drei Substituenten erhöhte Rotationsbarrieren (s. 5.4). Im Übergangszustand sollten diese Rotationen für die Bindungen zwischen aliphatischen C-Atomen weit weniger gehindert sein.

Als Konsequenz ergibt sich eine Erhöhung der Aktivierungsentropie des Zerfalls.

- b) Bei der Bindungsspaltung entstehen resonanzstabilisierte Benzylradikale. Die Resonanzstabilisierung (s. 6.2⁵) führt zu einer Rotationsbarriere, die für das Benzylradikal mit 13 114) - 15 108b) kcal angegeben wird (im folgenden soll ein mittlerer Wert von 14 kcal verwendet werden). Ist im Grundzustand die Rotationsbarriere um die C_q-Ar-Bindung kleiner als dieser Wert, so resultiert eine Erniedrigung von $\Delta S^\ddagger$ (s. 6.2).

Um das Ausmaß des Einflusses abzuschätzen, den die Änderung von Rotationsbarrieren beim Übergang vom Grund- zum Übergangszustand auf die Aktivierungsentropie der Dissoziation ausübt, wurden die wichtigsten Rotationsbarrieren in den Ethanen 10 - 18 für den Grundzustand durch EFF-Rechnungen ermittelt (s. 5.4).

Ihr Einfluß auf $\Delta S^\ddagger$ läßt sich in erster Näherung aus Tabellen von Pitzer¹¹⁵⁾ entnehmen. Allerdings kann dabei die z. T. ungewöhnliche Form der Rotationspotentiale (s. Abb. 5-3) nicht berücksichtigt werden, da sich die Tabellenwerte auf die Rotation eines symmetrischen Restes beziehen, der an einem starren Gerüst hängt. Diesen Tabellenwerten liegen also kosinusartige Rotationspotentiale mit dreifacher Symmetrie zugrunde.

Nimmt man als 'normale' Entropie für den Zerfall eines sechsfach substituierten Ethans den Wert von Hexamethyl-ethan ($\Delta S^\ddagger \approx 13$ e.u.²³⁾) an, so läßt sich zusammen mit dem Beitrag

Tab. 6-3 Rotationsbarrieren, Aktivierungsentropien und Spannungsenthalpien der Diphenylethane
 $10 - 18 \text{ } R^1 R^2 \text{ PhC-CPH } R^2$ (geordnet nach steigender Spannung)

R^1	R^2	Rotationsbarriere ^{a)} $C_q - C_q$ $C_q - R^1$ $C_q - R^2$ [kcal/mol]			Beitrag zu $\Delta S^\ddagger$ (298 K) ^{b)} [e.u.]	$\Delta S^\ddagger$ (exp.) ^{c)} [e.u.]	$H_S^d)$ [kcal/mol]	
<u>10</u>	CH_3	CH_3	5.0	-	8.3	-2.3	13.7	12.0
<u>12</u>	CH_3	$1-C_3H_7$	7.2	-	11.9	11.1	21.4	14.2
<u>11</u>	CH_3	C_2H_5	7.0	-	11.7	11.5	24.3	15.1
<u>14</u>	CH_3	$1-C_4H_9$	7.4	-	12.3	11.6	18.0	18.7
<u>18</u>	$1-C_4H_9$	$1-C_4H_9$	9 ^{e)}	12.0	14.7	12.4	21.9	22.3
<u>17</u>	$1-C_3H_7$	$1-C_3H_7$	9.1	12.0	15.0	7.0	13.0	24.6
<u>16</u>	C_2H_5	$1-C_3H_7$	7.8	11.6	14.5	14.7	18.4 ^{f)}	25.9
<u>15</u>	C_2H_5	C_2H_5	8.5	10.4	10.4	14.0	33.7	27.4
<u>13</u>	CH_3	$1-C_3H_7$	8.7	-	10.2	9.4	14.4	29.4

a) aus EFF-Rechnungen (MM2, s. Tab. 5-6)

b) Summe der Beiträge der vier Bindungen

unter der Annahme, daß im Übergangszu-

stand die Barriere von $C_q - Ar = 14 \text{ kcal/mol}$, die

der anderen drei Bindungen = 0 kcal/mol ist;

Zahlenwerte aus Lit.¹¹⁵⁾ (1/0-0.0)

c) s. Tab. 3-4

d) aus EFF-Rechnungen (s. Tab. 5-1)

e) geschätzt

f) gemessen für Ethanol

aus den behinderten Rotationen die zu erwartende Aktivierungsentropie abschätzen. Der Vergleich dieser Schätzwerte mit den experimentellen (allerdings nicht für 298 K bekannten) $\Delta S^\ddagger$ -Werten zeigt, daß sich dieser Term der behinderten Rotation offenbar nicht bei allen Diphenylethanen voll auf die Aktivierungsentropie der Thermolyse auswirkt.

Das bedeutet, daß bei einigen Verbindungen im Übergangszustand immer noch deutlich behinderte Rotationen vorliegen sollten (s. z.B. die Ethane 16, 17 und 18 in Tab. 6-3). Bei diesen Verbindungen wird also ein kleineres $\Delta S^\ddagger$ gefunden als abgeschätzt. Dies würde auch die großen Unterschiede in $\Delta S^\ddagger$ bei der Thermolyse der Diphenylethane erklären, wobei ein direkter Einfluß der Spannung auf diesen Effekt nicht erkennbar ist.

Da $\Delta S^\ddagger$ demnach nicht, bzw. nicht allein von der Spannungsenthalpie (und damit auch nicht von $\Delta H^\ddagger$) abzuhängen scheint, besteht möglicherweise keine isokinetische Beziehung ($\delta\Delta H^\ddagger(298\text{ K}) \sim \delta\Delta S^\ddagger(298\text{ K})$; 298 K wurde als Bezugstemperatur gewählt, da die Spannungsenthalpie für diese Temperatur bestimmt wurde).

Daß dennoch eine lineare freie Enthalpiebeziehung zwischen $\Delta G^\ddagger$ und der Spannungsenthalpie gefunden wurde (s. 6.1), erklärt sich wohl daraus, daß die $\Delta S^\ddagger$ -Werte mit den Molwärmern ($\Delta C_p^\ddagger$) gekoppelt sind. Die Gleichung

$$\Delta G^\ddagger(573\text{ K}) = \Delta H^\ddagger(298\text{ K}) + \int_{298}^{573} \Delta C_p^\ddagger dT - 573 \left[\Delta S^\ddagger(298\text{ K}) - \int_{298}^{573} (\Delta C_p^\ddagger/T) dT \right]$$

zeigt, daß sich große Unterschiede in $\Delta S^\ddagger$ durch ebenfalls stark unterschiedliche $\Delta C_p^\ddagger$ -Werte kompensieren können. Dadurch mittelt sich auch ihr Einfluß auf die freie Aktivierungsenthalpie weitgehend heraus.

Große Differenzen der Molwärmern des Grundzustandes und deutliche Unterschiede in ihrer Temperaturabhängigkeit lassen sich experimentell nachweisen.

Die C_p -Werte der kristallinen Ethane 1 - 9 wurden zwischen 298 K und 373 K vermessen, da sie als Hilfsgrößen für die Verbrennungskalorimetrie benötigt wurden.

Tab. 6-4 Wärmekapazitäten und ihre Temperaturabhängigkeit für die Diphenylethane 1 - 9; Meßwerte für die kristalline Phase (C_p) und aus Gruppeninkrementen¹¹⁶⁾ abgeschätzte Normwerte (C_p^N) für die Gasphase

Ethan	C_p (298 K)	C_p^N [cal K ⁻¹ mol ⁻¹]	$C_p - C_p^N$	$\Delta C_p / \Delta T^a)$ [cal K ⁻² mol ⁻¹]	$\Delta C_p^N / \Delta T^b)$ [cal K ⁻² mol ⁻¹]	$\Delta^c)$
<u>1</u>	126.7	115.3	11.4	0.40	0.38	0.02
<u>2</u> ^{d)}	137.9	126.3	11.6	0.49	0.41	0.08
<u>3</u> ^{d)}	147.2	137.2	10.0	0.52	0.44	0.08
<u>4</u> ^{e)}	152.6	136.7	15.9	0.51	0.44	0.07
<u>5</u> ^{d)}	163.3	147.6	15.7	0.51 ^{f)}	0.47	0.04
<u>6</u>	151.0	137.2	13.8	0.75	0.44	0.31
<u>7</u> ^{d)}	147.6	148.1	- 0.5	0.58	0.46	0.12
<u>8</u>	173.2	159.1	14.1	0.52	0.49	0.03
<u>9</u>	182.0	181.0	1.0	0.71	0.55	0.16

a) zwischen 298 K und 373 K

b) zwischen 300 K und 400 K

c) $\Delta C_p / \Delta T - \Delta C_p^N / \Delta T$

d) meso/D,L (1:1)

e) D,L

f) zwischen 298 K und 369 K

Tatsächlich zeigen die Differenzen zwischen den experimentellen C_p -Werten für die kristalline Phase und den aus Inkrementen¹¹⁶⁾ abgeschätzten Werten für die Gasphase ($C_p - C_p^N$) deutliche Unterschiede. Auch die Temperaturabhängigkeit von C_p im Vergleich zu der von C_p^N ($\Delta = \Delta C_p / \Delta T - \Delta C_p^N / \Delta T$) ist innerhalb dieser Serie stark unterschiedlich.

Im Grundzustand scheint also bei den einzelnen Verbindungen, verglichen mit dem jeweiligen 'Normalfall', eine unterschiedliche Anzahl von Freiheitsgraden angeregt zu sein.

Die Aktivierungsentropie sowie die Temperaturfunktionen von $\Delta S^\ddagger$

und $\Delta H^\ddagger$ spiegeln 'Nichtpotentialeffekte'¹¹⁷⁾ wieder, d. h., sie sind mit der inneren Beweglichkeit verknüpft. Wenn sich diese Terme nun weitgehend kompensieren (s.o.), gibt $\Delta G^\ddagger$ den Einfluß der Grundzustandsspannung, also den Einfluß einer Enthalpie bei einer Bezugstemperatur (Potentialeffekte), wieder.

6.2 Der α -Phenyleffekt

Bisher wurde der Zerfall der Diphenylethane nur im Hinblick auf die innerhalb der Reihe entscheidende Größe - die Spannung - diskutiert. Den zweiten wichtigen Faktor, den Einfluß der Phenylgruppen, veranschaulicht Abb. 6-5. Die gestrichelte Kurve deutet die Verhältnisse ohne Resonanzstabilisierung an.

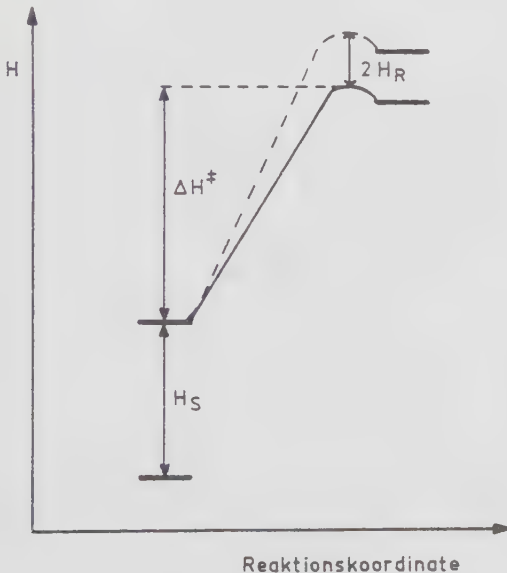


Abb. 6-5 Enthalpiediagramm für den thermischen Zerfall von Diphenylethanen

$2H_R$: Stabilisierung des Übergangszustandes durch Resonanz

Über den Vergleich mit der Thermolyse hexaalkylierter Ethane läßt sich dieser Effekt auch quantitativ fassen (s. Abb. 6-6).

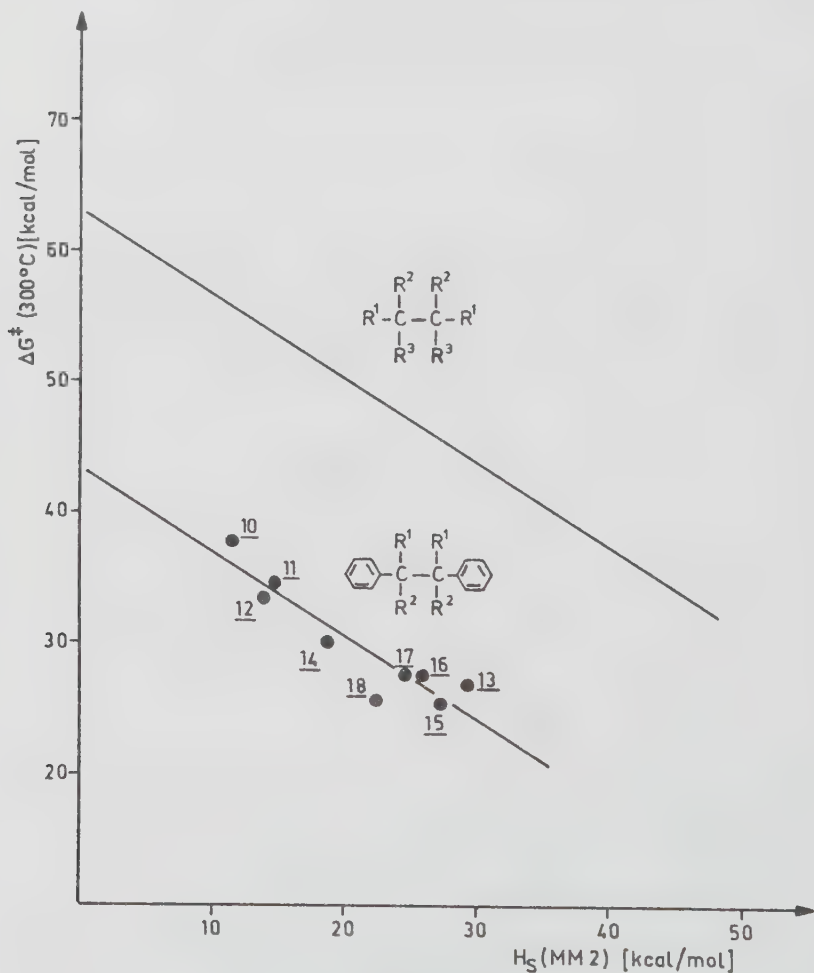


Abb. 6-6 Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenthalpie des Zerfalls und der berechneten Spannungsenthalpie (MM2) für Hexaalkyl-²⁴⁾ und Tetraalkyl-diphenyl-ethane

Die erheblich tieferliegende Gerade für die Diphenylethane in Abb. 6-6 verdeutlicht die Absenkung von $\Delta G^\ddagger$ gegenüber den Hexaalkylethanen bei gleicher Spannung. Die beiden Geraden werden durch die Gleichung

$$\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 62.2(\pm 0.7) - 0.62(\pm 0.03) H_S$$

für die Hexaalkylethane²⁴⁾ und

$$\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 43.3(\pm 2.3) - 0.64(\pm 0.11) H_S$$

für die Tetraalkyl-diphenylethane beschrieben.

Da bei einer Spannung von $H_S = 0$ Übergangszustand und Radikale weitgehend identisch sind, ergibt sich aus der Differenz der beiden Achsenabschnitte die Resonanz als ΔG -Term:

$$2 H_R = \Delta \Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}; H_S=0) = 18.9 \pm 2.4 \text{ kcal/mol};$$

$$H_R = 9.5 \pm 1.2 \text{ kcal/mol}.$$

Streng genommen müßte die unterschiedliche Aktivierungsentropie in den beiden Serien berücksichtigt werden.

Bei den Hexaalkyl-ethanen wird eine isentropische Beziehung formuliert mit einer Aktivierungsentropie von $\Delta S^\ddagger = 16.2 \text{ e.u.}$. Da in der Reihe der Diphenylethane stark unterschiedliche Aktivierungsentropien gefunden wurden (s. 6.1.3), soll ein Mittelwert $\Delta S^\ddagger = 19.9 \text{ e.u.}$ verwendet werden.

Damit ergibt sich als Resonanzstabilisierung:

$$\begin{aligned} 2 H_R &= \Delta \Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}; H_S=0) + 0.573 \Delta \Delta S^\ddagger \\ &= 16.8 \pm 2.4 \text{ kcal/mol}. \end{aligned}$$

Ein α, α -Dialkyl-benzylradikal erfährt demnach eine Stabilisierung von

$$H_R = 8.4 \pm 1.2 \text{ kcal/mol}.$$

Wegen der stark streuenden $\Delta S^\ddagger$ -Werte in der Reihe der Diphenylethane ist jedoch unsicher, wie gut der Mittelwert von $\Delta S^\ddagger$ die Aktivierungsentropie für $H_S = 0$ wiedergibt.

Literaturwerte für das Benzylradikal liegen i.a. etwas höher (z.B. 12.5^{118}) bzw. 12.9^{119} kcal/mol). Sehr gut stimmt ein neuerer Wert von Golden und Rossi¹¹⁴⁾ (10.1 ± 2.0 kcal/mol) mit den erhaltenen Werten überein.

Es muß betont werden, daß die hier für ein α, α -Dialkyl-benzylradikal bestimmten H_R -Werte sehr verläßlich sein sollten. Dafür sprechen besonders zwei Faktoren:

- 1) Sowohl das Bezugssystem als auch das benzylstabilisierte System sind beide über die Thermolyse einer ganzen Serie von homologen Verbindungen definiert.
- 2) Sterische Einflüsse sind durch Extrapolation auf die Spannung $H_S=0$ ausgeschlossen.

Der Vergleich der beiden Korrelationsgeraden erlaubt noch weitere Rückschlüsse über den Einfluß eines Phenylsubstituenten auf die Ethanthermolyse.

Die nahezu gleichen Steigungen deuten an, daß unabhängig von der Grundzustandsspannung der Übergangszustand bei den Diphenylethanen immer dieselbe Resonanzstabilisierung (hinsichtlich ΔG) erfährt. Das bedeutet, daß

- a) die relative Lage des Übergangszustands auf der Reaktionskoordinate für alle untersuchten Diphenylethane gleich bleibt und
 - b) die sterischen Gegebenheiten im Übergangszustand noch so sind, daß keine 'Verdrillung' der Phenylringe und damit eine Erniedrigung der Stabilisierung resultieren kann.
- Dies steht im Einklang mit Messungen von ESR-Kopplungskonstanten, die für das 3-Methyl-2-phenyl-2-butylradikal ($C_6H_5(i-C_3H_7)(CH_3)C^{\bullet}$) eine nahezu planare Geometrie erwarten lassen¹²⁰⁾.

Zuvor wurden Durchschnittswerte der Aktivierungsentropien in den beiden Ethanreihen angeführt: $\Delta S^{\ddagger} = 16.2$ e.u. für die Hexalkylethane und $\Delta S^{\ddagger} = 19.9$ e.u. für die Diphenylethane.

Offensichtlich liegt der Wert für die Diphenylethane etwa gleich hoch oder gar etwas höher.

Dies scheint im ersten Moment unverständlich¹²¹⁾, da bei der Thermolyse der Diphenylethane ein durch Mesomerie 'versteifter' Übergangszustand auftritt. Für das Benzylradikal wird für die $C_6H_5-CH_2^{\cdot}$ -Bindung eine Rotationsbarriere von $13^{114)}$ - $15^{108 b)}$ kcal/mol angegeben. Wie bei den Tetraalkylsuccinonitrilen²⁶⁾ ($R^1R^2(CN)C-C(CN)R^1R^2$) sollte demnach die Entropie des Übergangszustands abgesenkt werden.

Die Aktivierungsentropie wird jedoch auch von der Entropie des Grundzustands mitbestimmt.

Während bei den Succinonitrilen im Grundzustand die Rotation um die $NC-CR^3$ -Bindung kaum behindert sein dürfte, ergaben EFF-Rechnungen für die $C_6H_5-CR_3$ -Bindung in den untersuchten Diphenylethanen in den meisten Fällen sehr hohe Torsionsbarrieren (bis zu 15 kcal/mol; s. Tab. 5-6). Der Einfluß der eingeschränkten Beweglichkeit des Übergangszustands durch die Benzylstabilisierung wird also kompensiert durch eine fast ebenso starke sterische Behinderung der Phenyl-Rotation im Grundzustand.

Damit läßt sich der hohe Durchschnittswert für $\Delta S^\ddagger$ bei den Diphenylethanen recht gut erklären.

6.3 Spannung und Struktur

Es war zu erwarten, daß die hohen Spannungsenthalpien der Diphenylethane auch Konsequenzen für ihre Strukturen haben würden¹¹⁾. Durch Analyse der einzelnen Strukturparameter sollte daher untersucht werden, wie diese Verbindungsklasse bevorzugt dem sterischen Druck auszuweichen sucht.

6.3.1 Gemeinsame Strukturmerkmale der Diphenylethane 10 - 18

Nach EFF-Berechnungen erweist sich für alle Diphenylethane die Konformation mit antiständigen Phenylgruppen als die energiegunstigste (s. 5.1 und 5.3). Wie bei den Hexaalkylethanen²⁴⁾

führt auch hier die Repulsion zwischen den Molekülhälften besonders zu einer Dehnung der zentralen C_q-C_q -Bindung. Den Zusammenhang zwischen Bindungslänge und Spannung macht Abb. 6-7 deutlich.

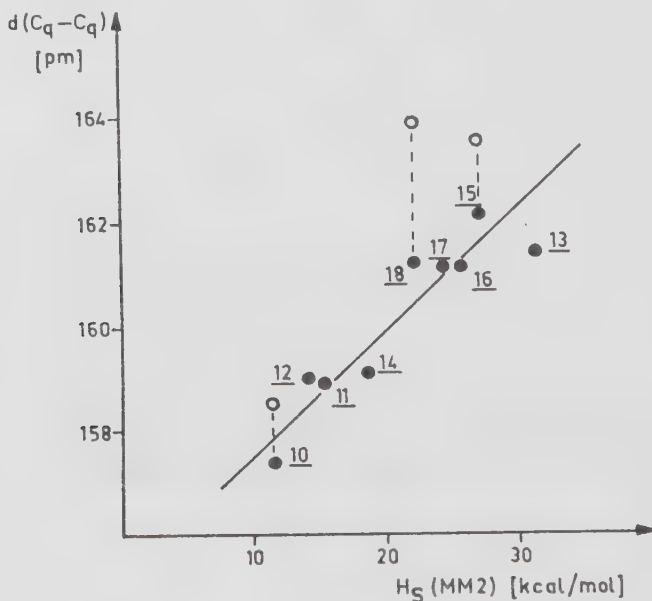


Abb. 6-7 Beziehung zwischen der zentralen Bindungslänge (MM2) und der Spannungsenthalpie H_s (MM2) der Diphenylethane 10 - 18; O = Werte aus Röntgenstrukturanalysen

Die Bindungswinkel an der zentralen Bindung ($C_q-C_q-C_\alpha$, $C_q-C_q-C_{Ar}$) sind mit $108 - 113^\circ$ durchweg normal. Bei sechsfach substituierten Ethanen existiert am Ethanskelett kein freier Raum, in den ein Substituent durch Winkeldeformation unter Energiegewinn ausweichen könnte.

Eine Ausnahme bildet Ethan 13 ($R^1 = CH_3$, $R^2 = i-C_3H_7$) mit einem $C_q-C_q-C_\alpha(R^2)$ -Winkel von 115° .

Dagegen wird zwischen den beiden Alkylresten ein sehr kleiner Bindungswinkel $C_\alpha(R^1)-C_q-C_\alpha(R^2)$ gefunden ($103^\circ-105^\circ$). Er ist umso kleiner, je kleiner die beiden Alkylgruppen R^1 und R^2 sind (s. Abb. 6-8).

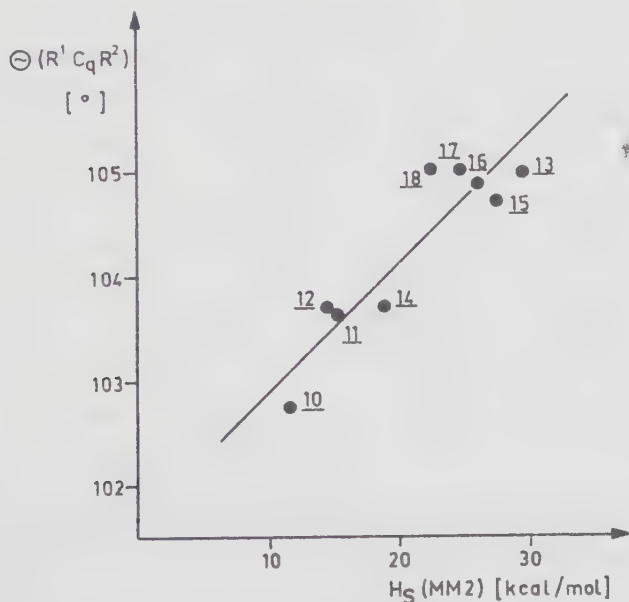


Abb. 6-8 Beziehung zwischen dem Bindungswinkel $\Theta(R^1C_qR^2)$ (MM2) und der Spannungsenthalpie $H_s(MM2)$ der Diphenylethane 10 - 18 (Für Ethan 13 wurde ein mittlerer Winkel verwendet)

Die Winkelverkleinerung erfolgt zugunsten der Winkel zwischen den Alkylresten und der Phenylgruppe $C_{Ar}-C_q-C_\alpha(R^1 \text{ bzw. } R^2)$, die mit $108^\circ - 111^\circ$ weitgehend normal sind.

Ein weiteres charakteristisches Merkmal ist die starke Aufweitung des $C_q-C_\alpha-C_\beta$ -Winkels in Alkylresten mit einer $\alpha-CH_2$ -Gruppe. Sind in beiden Alkylresten $\alpha-CH_2$ -Gruppen vorhanden, so weitet sich einer von beiden besonders stark auf (s. Tab. 5-3).

Der Mittelwert der beiden Winkel paßt wieder recht gut in eine Beziehung zwischen $C_q-C_\alpha-C_\beta$ und der Spannung (s. Abb. 6-9).

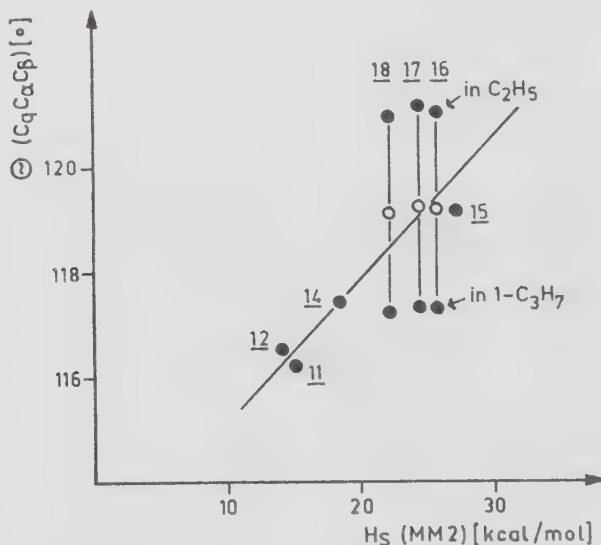


Abb. 6-9 Beziehung zwischen dem Bindungswinkel Θ ($C_qC_\alpha C_\beta$) und der Spannungsenthalpie H_s (MM2) für die Diphenylethane 11, 12, 14 - 18
 ○ = Mittelwert

6.3.2 Strukturelle Unterschiede bei den Diphenylethanen 10 - 18

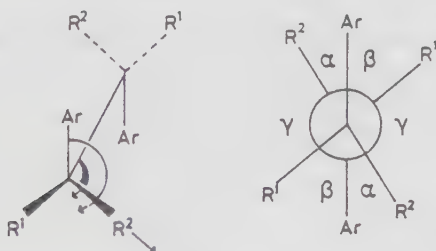
Die allen Ethanen (10 - 18) gemeinsamen prinzipiellen Möglichkeiten, der Spannung auszuweichen, wurden bereits beschrieben. Jedoch zeigen sich innerhalb dieser Verbindungsklasse auch strukturelle Unterschiede.

Die EFF-Berechnungen (s. 5.3) ergaben für die Diphenylethane (bei $R^1 \neq R^2$: meso Form) fast durchgehend symmetrische Strukturen (C_1 - oder C_2 -Symmetrie). Eine Ausnahme bildet Ethan 13

($R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = i\text{-C}_3\text{H}_7$), das eine stark verzerrte Struktur aufweist.

Die symmetrischen Strukturen lassen sich in drei Gruppen aufteilen:

- 1) Die Diphenylethane mit $R^1 = \text{CH}_3$ und $R^2 \neq R^1$ (außer Ethan 13, s.o.). Für diese drei Ethane (11: $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$, 12: $R^2 = 1\text{-C}_3\text{H}_7$, 14: $R^2 = i\text{-C}_4\text{H}_9$) wird erwartungsgemäß eine längere Bindung zum größeren Rest hin ($\text{C}_q\text{-C}_\alpha(R^2)$) gefunden. Außerdem sind auch die Bindungswinkel zum größeren Rest stärker aufgeweitet

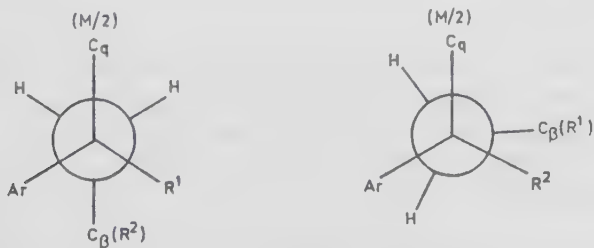


als zur Methylgruppe ($\text{C}_q\text{-C}_q\text{-C}_\alpha(R^2)$ und $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_q\text{-C}_\alpha(R^2)$). Der Torsionswinkel $\text{C}_q\text{-C}_q\text{-C}_\alpha\text{-C}_\beta(R^2)$ beträgt nahezu 180° .

Für diese Verbindungen ergibt sich C_i -Symmetrie.

- 2) Die Diphenylethane mit $R^1 > \text{CH}_3$ und $R^2 > \text{C}_2\text{H}_5$.

Zu dieser Gruppe gehören die Ethane 16 ($R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R^2 = 1\text{-C}_3\text{H}_7$), 17 ($R^1 = R^2 = 1\text{-C}_3\text{H}_7$) und 18 ($R^1 = R^2 = 1\text{-C}_4\text{H}_9$).

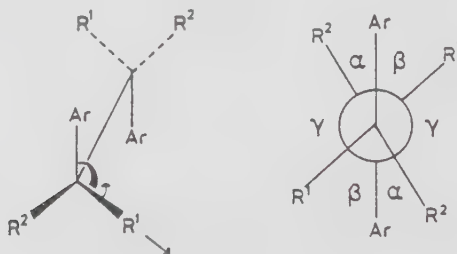


Die Eigenheit dieser Verbindungen liegt darin, daß die β -C-Atome $\text{C}_\beta(R^1)$ und $\text{C}_\beta(R^2)$ nicht mehr beide in anti-Stellung zur Molekülhälfte (M/2) vorliegen. $\text{C}_\beta(R^1)$, im Falle von

Ethan 16 also C_β des kleineren der beiden Reste, bevorzugt eine gauche-Position zu M/2.

Anscheinend erzwingt die starke Wechselwirkung der geminalen Gruppen (back-strain, s. 1.3) ein Ausweichen in Richtung der anderen Molekülhälfte. Die damit zusammenhängende Verstärkung des front-strain wird teilweise durch Aufweitung des Bindungswinkels am α -C-Atom von R^1 kompensiert. Damit wird die Wechselwirkung zwischen $C_\beta(R^1)$ und R^2 kleiner. Als Folge davon können die große Molekülhälfte (M/2) und der Aromat jeweils in die sterische Lücke eines H-Atoms ausweichen.

Außerdem ist die Bindung $C_q-C_\alpha(R^1)$ gedehnt und der Winkel $C_{Ar}-C_q-C_\alpha(R^1)$ etwas verkleinert.

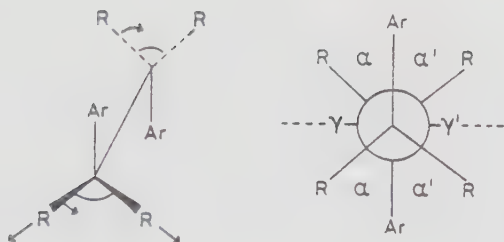


Auch diese Gruppe von Ethanen zeigt C_i -Symmetrie, die jedoch für Ethan 16 leichte Verzerrungen aufweist.

- 3) Die beiden Diphenylethane mit $R^1 = R^2 = CH_3$ (10) bzw. C_2H_5 (15).

Jedes Ethan zeigt für seine Alkylgruppen dieselben Bindungslängen und -winkel. Allerdings tritt die Verkleinerung des Winkels zwischen den beiden Alkylresten ($C_\alpha(R^1)-C_q-C_\alpha(R^2)$), die auch bei den anderen Ethanen gefunden wird, hier 'einseitig' auf. Ein Rest bleibt in seiner Position, während der andere näherrückt.

Da dieser Effekt bei zwei zueinander gauche-ständigen Gruppen eintritt, ergibt sich C_2 -Symmetrie.



Der Unterschied zwischen α und α' , bzw. γ und γ' beträgt jedoch nur etwa 1° , so daß nur eine leichte Abweichung von der C_1 -Symmetrie auftritt.

Im Gegensatz zu den unter 2) erwähnten Ethanen stehen in Ethan 15 alle β -C-Atome der Alkylgruppen anti zu M/2

($C_\beta - C_\alpha - C_q - C_q \approx 170^\circ$, s. Tab. 5-4).

7. Zusammenfassung

- 1) Eine Reihe von Tetraalkyl-diphenylethanen wurde in Anlehnung an literaturbekannte Syntheseverfahren dargestellt. Ein Teil dieser Verbindungen ist nicht literaturbeschrieben.
- 2) Eine Reihe meist literaturunbekannter Tetraalkyl-bis-(4-tert.butylphenyl)-ethane konnte in sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden.
- 3) Durch Hochdruckhydrierung eines Tetraalkyl-diphenylethans mit Rhodium/Ruthenium auf Aluminiumoxid wurde das entsprechende Dicyclohexylderivat in guter Ausbeute dargestellt.
- 4) Alle Substanzen wurden über spektroskopische Methoden (^1H NMR, ^{13}C -NMR, CI-MS) ausführlich untersucht und charakterisiert.
- 5) Die thermische Dissoziation der Tetraalkyl-diphenylethane wurde anhand kinetischer Messungen untersucht und die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ und $\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C})$ bestimmt. Zur Bestimmung der kinetischen Daten wurden drei Methoden verwendet: Messung der Abnahme des Ethans (GC), Verfolgung des Verbrauchs von zugesetztem farbigem Radikalfänger (UV) und direkte Messung der Änderung der Reaktionswärme mit der Temperatur (DSC). Die Anwendung der DSC-Methode zur kinetischen Analyse der Ethanthermolyse wurde neu entwickelt. Die Ergebnisse aller drei Meßmethoden stimmten gut überein.
- 6) Ein Verbrennungskalorimeter für hochpräzise Messungen wurde entwickelt und die Standardbildungsenthalpien einer Reihe von Tetraalkyl-bis-(4-tert.butylphenyl)-ethanen und eines Hexaalkylethans bestimmt.

- 7) Eine Apparatur zur Bestimmung von Sublimationsenthalpien wurde modifiziert und einige Literaturwerte reproduziert. Die Anwendung für die Tetraalkyl-bis-(4-tert.butylphenyl)-ethane scheiterte wegen deren hohen Sublimationsenthalpien.
- 8) Über die Schmelzenthalpien (DSC) und abgeschätzte Verdampfungsenthalpien konnten die Standardbildungsenthalpien für den Gaszustand berechnet werden. Der Vergleich mit 'Normalbildungsenthalpien' aus spannungsfreien Gruppeninkrementen ergab die Spannungsenthalpien. ¶
- 9) Durch EFF (empirical force field)-Berechnungen mit zwei verschiedenen Kraftfeldern wurden die Standardbildungsenthalpien der Tetraalkyl-diphenylethane, bezogen auf den Gaszustand, die Spannungsenthalpien und die Strukturen berechnet.
- 10) Die aus EFF-Rechnungen erhaltenen Bildungsenthalpien stimmten gut mit den Ergebnissen der thermochemischen Messungen überein.
- 11) Der Vergleich der berechneten und der röntgenographisch bestimmten Strukturdaten von drei Tetraalkyl-diphenylethanen zeigte die Zuverlässigkeit der EFF-Rechnungen auch bei der Ermittlung von Molekülgeometrien.
- 12) Zwischen der Spannungsenthalpie H_S und der freien Aktivierungsenthalpie des Zerfalls $\Delta G^\ddagger$ (300°C) der Tetraalkyl-diphenylethane bestand ein befriedigender linearer Zusammenhang. Dagegen war die Korrelation zwischen der Spannung und der Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ bedeutend schlechter. Als Ursache wurde die Temperaturabhängigkeit von $\Delta H^\ddagger$ diskutiert.
- 13) Die Steigung der $\Delta G^\ddagger/H_S$ Korrelationsgeraden wurde analysiert. Es wurden Rückschlüsse auf die Aktivierungsbarriere der Rekombination gezogen, wobei die Möglichkeit einer reinen Entropiebarriere diskutiert wurde.

- 14) Es wurde versucht, die stark unterschiedlichen Aktivierungs-entropien bei der Thermolyse der Tetraalkyl-diphenylethane semiquantitativ zu erklären. Beiträge zur Aktivierungsentropie durch behinderte interne Rotationen im Grundzustand wurden abgeschätzt und mögliche Rotationsbehinderungen im Übergangszustand diskutiert. Einen Hinweis auf stark unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten von $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ in den einzelnen Verbindungen lieferte die Analyse von experimentell bestimmten Wärmekapazitäten der kristallinen Diphenylethane.
- 15) Der Vergleich der Thermolysedaten der Tetraalkyl-diphenylethane mit denen von Hexaalkylethanen ergab einen als sehr zuverlässig eingeschätzten Wert für die Resonanzstabilisierung in α, α -Dialkyl-benzylradikalen.
- 16) Der Einfluß der Spannung auf die aus EFF-Rechnungen erhaltenen Strukturparameter wurde untersucht und einige charakteristische Merkmale aufgezeigt.

B

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Geräte ^1H -NMR-Spektren

NMR-Spektrometer A 60 D (60 MHz), Fa. Varian
 NMR-Spektrometer EM 390 (90 MHz), Fa. Varian
 NMR-Spektrometer WM 250 (250 MHz), Fa. Bruker

 ^{13}C -NMR-Spektren

NMR-Spektrometer WP 80 (20.2 MHz), Fa. Bruker
 NMR-Spektrometer XL 100 (25.2 MHz), Fa. Varian
 NMR-Spektrometer WM 250 (62.8 MHz), Fa. Bruker

IR-Spektren

Spektrophotometer 421, Fa. Perkin-Elmer

Massenspektren/CI-MS-Spektren

Massenspektrometer SM 1 B, Fa. Varian
 Massenspektrometer 4000, Fa. Finnigan (CI-MS)

GC/MS-Kopplungen

Glaskapillarsäule SE 30, 50 m, He-Flow 2.5 ml/min
 Temperatur-Programm 100-230°C, 20°C/min
 Massenspektrometer 4000, Fa. Finnigan

GC-Spektren

Fraktometer F 20 B, Fa. Perkin-Elmer
 Fraktometer F 22, Fa. Perkin-Elmer
 Elektronischer Integrator: Minigrator, Fa. Spectra-Physics

HPLC-Spektren

Pumpe: Waters 6000 A; Injektionssystem: Waters U6K;
 Detektor: UV-Spektrometer LC-55-S, Fa. Perkin-Elmer
 Säule: Waters $\mu\text{BONDAPAK C}_{18}$

DSC-Messungen

Kalorimeter DSC-2c, Fa. Perkin-Elmer

Schmelzpunkte (nicht korrigiert)

Schmelzpunktapparatur nach Dr. Tottoli, Fa. Büchi

Molekulargewichtsbestimmungen

Dampfdruckosmometer, Fa. Knauer

8. Synthesen

8.1 Darstellung der Ketone

Die käuflichen Ketone wurden vor Verwendung zur Grignardreaktion destilliert.

8.1.1 Aromatische Ketone⁴²⁾

400 ml 1,2-Dichlorethan wurden mit 1.2 mol fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Unter Eiskühlung und Rühren wurden 1.05 mol Säurechlorid zugetropft. Anschließend wurde bei 20°C Innentemperatur 1 mol tert. Butylbenzol zugegeben, 1 h nachgerührt und über Nacht stehengelassen. Die Reaktionsmischung wurde auf 500 ml Eiswasser gegossen und ausgefallenes Aluminiumhydroxid mit konz. HCl aufgelöst. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit Dichlorethan extrahiert.

Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser, 2n Natronlauge und nochmals mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand destilliert.

Tab. 8-1 Darstellung der aromatischen Ketone

Produkt	Säurechlorid	Ausb. [%]	Sdp./Druck [°C/Torr]	Lit. Sdp./Druck [°C/Torr]
4-tert. Butylacetophenon	Acetylchlorid	76	131/14	122) 144/20
4-tert. Butylpropiophenon	Propionylchlorid	74	83/0.15	123) 162/5

8.1.2 Dicyclopropylketon⁴⁴⁾

50 g (2.2 g-Atom) Natrium wurden portionsweise in 600 ml abs. Methanol gegeben. Zu der erhaltenen Methanolat-Lösung wurden

unter Rückfluß 344 g (4.0 mol) frisch destilliertes γ -Butyrolacton getropft. Dann wurden 460 ml Methanol bei Normaldruck und anschließend weitere 70 ml Methanol unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde portionsweise mit 800 ml konz. HCl versetzt und 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen im Eisbad wurde möglichst schnell eine Lösung von 480 g NaOH in 600 ml Wasser zugegeben, wobei die Temperatur auf 50°C anstieg. Anschließend wurde weitere 30 min unter Rückfluß gekocht.

Das Keton wurde zusammen mit dem Wasser abdestilliert, das Destillat mit Natriumcarbonat gesättigt und das Keton abgetrennt. Die wässrige Phase wurde noch zweimal mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wurde vorsichtig abdestilliert und das Produkt an einer Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert.

Ausb. 110 g (50%); Sdp. 61-64°C/20Torr (Lit.⁴⁴): 52-55 %; Sdp. 72-74°C/33Torr).

8.1.3 Adamantanon

2 l Schwefelsäure (96 %ig) wurden auf 76-78°C aufgeheizt und unter heftigem Rühren 106.0 g (0.78 mol) Adamantan zugegeben. Nach insgesamt 5 h Rühren bei 77±1°C wurde abgekühlt, auf Eis gegossen und dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Der Feststoff wurde sublimiert (165°C/ 12 Torr) und anschließend aus Petrolether umkristallisiert.

Ausb. 56.5 g (48%); Schmp. 278-280°C (Lit.⁴³): 54 %; Schmp. 278-282°C).

8.2 Weitere Ausgangsverbindungen

8.2.1 4-tert.-Butyl-brombenzol^{42c)}

Zu 133.0 g (1.0 mol) tert.-Butylbenzol und 2.0 g Eisenpulver

wurden unter Rühren 51.0 ml (1.0 mol) Brom bei Raumtemperatur zugetropft. Zu Beginn der Reaktion wurde kurz auf 60°C erhitzt, bis die Reaktion ansprang. Nach Beendigung der Bromzugabe wurde bei Raumtemperatur über Nacht stehengelassen. Die Reaktionslösung wurde mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung, 2n Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde destilliert.

Ausb. 180.4 g (85 %); Sdp. 96-103°C/12 Torr (Lit.^{42c}): 75 %; Sdp. 105°C/14 Torr).

8.2.2 2,3-Dibrom-2,3-dimethyl-butan

8.2.2.1 2,3-Dimethyl-2-butanol^{42b}

Zu 12 g (0.5 g-Atom) Magnesium in 30 ml abs. Ether wurden unter Rühren 62 g (0.5 mol) Isopropylbromid in 100 ml abs. Ether getropft und 1 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 23 g (0.4 mol) abs. Aceton zugetropft und 2 h gerührt. Die Etherphasen wurden abgetrennt und die wässrige Phase ausgeethert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Einengen wurde das Produkt destilliert.

Ausb. 30.0 g (74 %); Sdp. 116-118°C (Lit.^{42b}): 70 %; Sdp. 118°C).

8.2.2.2 2,3-Dibrom-2,3-dimethyl-butan

Zu 20.4 g (0.2 mol) 2,3-Dimethyl-2-butanol wurden bei 50-60°C unter Rühren langsam 32.0 g (0.2 mol) Brom getropft. Der entstandene Kristallbrei wurde aus Ethanol umkristallisiert, wobei nicht über 40°C erwärmt wurde.

Ausb. 24.5 g (50 %); Schmp. 160-165°C (Zers.) (Lit.³⁵): 60 %; Schmp. 169°C (Zers.)).

8.3 Darstellung der tert. Benzylalkohole^{42b}

Zu einer etherischen Lösung^{a)} des Grignardreagenzes wurde die

a) s. S. 119

Tab. 8-2 Darstellung der Benzylalkohole (C_6H_5) $R^{1,2}P^1C-OH$

R^1	R^2	Halogenid [mol]	Carbonylverb. [mol]	Ausb. [%]	Sdp./Druck [°C/Torr]	Lit.	Sdp./Druck [°C/Torr]
CH_3	C_2H_5	Ethylbromid (4.0)	Acetophenon (3.0)	92	103/10	124)	103-105/14
CH_3	$1-C_3H_7$	1-Propylchlorid (1.0)	Acetophenon (0.7)	79	103/10	34)	112-113/14
CH_3	$i-C_4H_9$	i-Butylbromid (0.5)	Acetophenon (0.2)	64	110/12	125)	110-112/12
C_2H_5	C_2H_5	Ethylbromid (1.5)	Benzoesäure- methylester (0.6)	83	106/14	126)	111/20
C_2H_5	$1-C_3H_7$	1-Propylchlorid (1.0)	Propiophenon (0.4)	93	108-110/10	127)	132/25
C_2H_5	$1-C_4H_9$	i-Butylbromid (1.0)	Propiophenon (0.4)	56	115/10	128)	93/0.5
$1-C_3H_7$	$1-C_3H_7$	1-Propylchlorid (1.5)	Benzoesäure- methylester (0.6)	52	79/0.5	129)	134/26
$1-C_4H_9$	$1-C_4H_9$	1-Butylchlorid (0.5)	Benzoesäure- methylester (0.2)	60	85/0.3	130)	150-151/14

Tab 8-3 Darstellung der p-tert. Butylbenzylalkohole (p-t. $C_4H_9-C_6H_5$) $R^1R^2C-OH^a$)

R^1	R^2	Halogenid [mol]	Carbonylverb. [mol]	Ausb. [%]	Sdp./Druck [°C/Torr] (Schmp.) [°C]	1H -NMR (CCl_4) bzw. Lit. Sdp./Druck [°C/Torr]
CH_3	CH_3	CH_3J (0.5)	p-tert. Butyl- benzoesäure (0.21)	86	(78)	$\delta^b = 1.27$ (s, 9H), 1.43 (s, 6H), 2.06 (s, 1H), 7.23 (s, 4H) 49) Schmp. 79
CH_3	C_2H_5	C_2H_5Br (0.25)	p-tert. Butyl- acetophenon (0.2)	71	93-96/0.4 (34)	$\delta^c = 0.73$ (t, J=7.5Hz, 3H), 1.25 (s, 9H), 1.40 (s, 3H), 1.69 (q, J=7.5Hz, 2H), 7.20 (s, 4H) 131)
CH_3	$1-C_3H_7$	$1-C_3H_7Br$ (0.5)	p-tert. Butyl- acetophenon (0.4)	68	77/0.05	$\delta^c = 0.7-1.0$ (m, 4H), 1.0-1.4 (m, 1H), 1.28 (s, 9H), 1.41 (s, 3H), 1.5-1.8 (m, 2H), 1.90 (s, 1H), 7.21 (s, 4H) 131)
CH_3	$1-C_3H_7$	$1-C_3H_7Cl$ (1.0)	p-tert. Butyl- acetophenon (0.33)	52	(80-81)	$\delta^b = 0.74$ (d, J=6.0Hz, 3H), 0.87 (d, J=6.0Hz, 3H), 1.28 (s, 9H), 1.42 (s, 3H), 1.67 (s, 1H), 1.6-2.2 (m, 1H), 7.20 (s, 4H) 131)
CH_3	$1-C_4H_9$	$1-C_4H_9Br$ (0.21)	p-tert. Butyl- acetophenon (0.17)	69 ^d)	77-78/0.2	$\delta^c = 0.68$ (d, J=6.0Hz, 3H), 0.80 (d, J=6.0Hz, 3H), 1.23 (s, 9H), 1.39 (s, 3H), 1.45 (s, 1H), 1.35-1.70 (m, 3H), 7.10 (s, 4H) 33)
C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5Br (0.5)	p-tert. Butyl- propionphenon (0.18)	86	78/0.05	104-107/0.2
C_2H_5	$1-C_3H_7$	$1-C_3H_7Br$ (0.66)	p-tert. Butyl- propionphenon (0.48)	69	106/0.4	$\delta^c = 0.6-1.0$ (m, 6H), 1.0-1.4 (m, 2H), 1.28 (s, 9H), 1.40 (s, 1H), 1.5-1.9 (m, 4H), 7.18 (s, 4H)

Tab. 8-3 Fortsetzung^{a)}

C_2H_5	$i-C_3H_7$	$i-C_3H_7Cl$ (1.0)	p-tert.-Butyl- propilphenon (0.51)	68	80/0.15	δ^b) = 0.68 (t, J=7.0Hz, 3H), 0.71 (d, J=7.0Hz, 3H), 0.90 (d, J=7.0Hz, 3H), 1.32 (s, 9H), 1.55-2.20 (m, 4H), 7.20 (s, 4H) 132) -
C_2H_5	$i-C_4H_9$	$i-C_4H_9Br$ (0.3)	p-tert.-Butyl- propilphenon (0.15)	46 ^{e)}	70/0.15	δ^c) = 0.68 (t, J=7.5Hz, 3H), 0.69 (d, J=7.5Hz, 3H), 0.89 (d, J=7.5Hz, 3H), 1.30 (s, 10H), 1.4-1.6 (m, 1H), 1.6-1.95 (m, 4H), 7.25 (s, 4H) s.o.
C_2H_5	$i-C_4H_9$	p-tert.-Butyl- brom- benzol (0.7)	Ethyl-i-butyl- keton (0.5)	54	73/0.1	
$l-C_3H_7$	$l-C_3H_7$	$l-C_3H_7Br$ (0.5)	p-tert.-butyl- benzoesäure- methylester(0.2)	79	90/0.1	δ^c) = 0.6-0.9 (m, 6H), 0.9-1.15 (m, 4H), 1.25 (s, 9H), 1.5-1.9 (m, 4H), 2.15 (s, 1H), 7.20 (s, 1H)
$c-C_3H_5$	$c-C_3H_5$	p-tert.-Butyl- brom- benzol (0.5)	Dicyclopropyl- keton (0.4)	63	100-105/0.2	δ^b) = 0.1-0.7 (m, 8H), 0.7-1.3 (m, 2H), 1.28 (s, 9H), 1.35 (s, 1H), 7.1-7.5 (m, 4H)
$l-C_4H_9$	$l-C_4H_9$	$l-C_4H_9Br$ (0.4)	p-tert.-Butyl- benzoesäure methylester (0.15)	77	113/0.04	δ^c) = 0.6-0.9 (m, 8H), 0.9-1.3 (m, 6H), 1.28 (s, 9H), 1.42 (s, 1H), 1.5-1.9 (m, 4H), 7.16 (s, 4H)
Adamantyliden		p-tert.-Butyl- brom- benzol (0.5)	Adamantanon (0.38)	57	(133-135)	δ^c) = 1.10 (s, 1H), 1.30 (s, 9H), 1.5-1.9 (m, 10H), 2.3-2.6 (m, 4H), 7.28 (d, J=8.5Hz, 2H), 7.43 (d, J=8.5Hz, 2H)

a) IR-Daten s. Tab. 2-1 b) 60 MHz c) 90 MHz

d) Säulenchromatographie, ca. 20 % 1-(4-tert.-Butylphenyl)-ethanol isoliert

e) Säulenchromatographie, ca. 30 % 1-(4-tert.-Butylphenyl)-l-propanol isoliert

Carbonylkomponente in Ether gelöst^{a)} unter Eiskühlung zuge-
tropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend
wurde noch 2 h zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen auf eis-
kalte, gesättigte Ammoniumchloridlösung gegossen. Die ethe-
rische Phase wurde abgetrennt und die wässrige zweimal mit Ether
extrahiert.

Die vereinigten Etherphasen wurden mit Natriumhydrogencarbonat-
lösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.
Der Ether wurde abgetrennt und der Rückstand im Vakuum destil-
liert bzw. aus Methylenchlorid umkristallisiert. Bei ungenü-
gender Trennung wurde über Kieselgel chromatographiert (Lauf-
mittel: Petrolether/Essigester 10 : 1).

Die Ansatzgrößen, Ausbeuten und physikalischen Daten sind in
den Tabellen 8-2 und 8-3 zusammengestellt.

a) Es wurde das 1.5-fache der in der Literatur angegebenen Lö-
sungsmittelmengen verwendet.

8.4 Darstellung der Benzylhalogenide

8.4.1 2-Phenyl-2-pentylchlorid³⁴⁾

In 19.0 g (0.12 mol) 2-Phenyl-2-pentanol wurde HCl-Gas bei 20°C
bis zur Sättigung eingeleitet. Die Umsetzung wurde IR-spektro-
skopisch (Abnahme der OH-Valenzschwingung) verfolgt. Es wurde
mit Ether versetzt, über Magnesiumsulfat getrocknet und einge-
engt. Das Produkt wurde im Ölpumpenvakuum schnell destilliert.
Ausb. 13 g (62 %); Sdp. 52°C/0.1 Torr.

Da die Substanz beim Erwärmen leicht HCl abspaltet³⁴⁾, wurde
bei einem weiteren Ansatz auf die Destillation ganz verzichtet.

8.4.2 2-Chlor-2-(4-tert.butylphenyl)-adamantan

Durch eine Lösung von 6.5 g (23 mmol) 2-(4-tert. Butylphenyl)-
2-adamantanol in 100 ml abs. Benzol wurde bei 20-30°C 6 h

HCl-Gas geleitet. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Benzol abgezogen und der Rückstand aus Methylenchlorid umkristallisiert.

Ausb. 3.6 g (52 %); Schmp. 158-160°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 90 MHz): δ = 1.30 (s, 9H), 1.6-2.1 (m, 10H), 2.5-3.0 (m, 4H), 7.22 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.40 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H).

8.4.3 2-Brom-2-(4-tert.butylphenyl)-adamantan

6.5 g (23 mmol) 2-(4-tert. Butylphenyl)-2-adamantanol in 10 ml abs. Benzol wurden mit 50 ml Bromwasserstoffsäure (48 %ig in Wasser) 6 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde mit Benzol extrahiert, getrocknet, eingeeengt und aus Methylenchlorid umkristallisiert.

Ausb. 5.7 g (71 %); Schmp. 182°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 90 MHz): δ = 1.30 (s, 9H), 1.60 (m, 1H), 1.76 (m, 5H), 1.92 (m, 4H), 2.68 (s, 1H), 2.81 (m, 1H), 2.91 (m, 2H), 7.25 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.42 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H).

Alle Multipletts der Adamantanprotonen waren nicht aufgelöst.

8.5 Dicyclopropyl-(4-tert.butylphenyl)-carbinyl-methylether

4.3 g (0.11 g-Atom) Kalium wurden in 100 ml abs. Toluol unter Stickstoff zum Schmelzen erhitzt und mit einem Hochtourenrührer (20 000 U/min) fein dispergiert. In die Suspension wurden bei Raumtemperatur 25.0 g (0.10 mol) Dicyclopropyl-(4-tert. butylphenyl)-carbinol in 20 ml abs. Toluol unter Rühren zuge tropft. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurden langsam 28.4 g (0.20 mol) Methyljodid ebenfalls bei Raumtemperatur zuge tropft und 48 h gerührt.

Nach GC (Carbowax, 4 %, 2m, 230°C) waren 90-95 % des Alkohols umgesetzt.

Das ausgefallene Kaliumjodid wurde abgesaugt und mit Ether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden am Rotations-

verdampfer eingedampft und das Produkt im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausb. 21.1 g (80 %); Sdp. 103°C/0.1 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 60 MHz): $\delta = 0.1\text{--}1.2$ (m, 10H), 1.30 (s, 9H), 3.13 (s, 3H), 7.25 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.40 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H).

8.6 Dimerisierung der Benzylalkohole

a) Arbeitsvorschrift

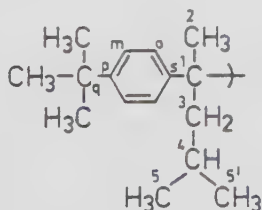
Die Benzylalkohole wurden bei 0 bis -8°C unter Rühren zu der 2.5 - 5-fachen Menge einer 40 %igen Lösung von HBr in Eisessig getropft. Feste Alkohole wurden in möglichst wenig abs. Ether gelöst.

Nach beendeter Zugabe wurde 30 min zwischen 0 und $+5^\circ\text{C}$ weitergerührt. Unter heftigem Rühren wurde dann ein 50 %iger Überschuß an Zinkpulver portionsweise so zugegeben, daß die Temperatur nicht über $+5^\circ\text{C}$ anstieg. Zur Nachreaktion wurde noch 2 h bei Raumtemperatur weitergerührt.

Anschließend wurde Eiswasser zugegeben, dreimal mit Ether extrahiert und die vereinigten Etherphasen mit wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Ether abgedampft und das ölige oder feste Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert.

Die Rohprodukte der Verbindungen ohne p-tert. Butyl-Gruppe wurden vor dem Umkristallisieren kurz über eine Kieselgelsäule (Laufmittel: Petrolether/Essigester 10 : 1) filtriert.

b) Bezeichnung der Atome bei den ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten



Ausgehend vom zentralen C-Atom 1 wurde zuerst die kürzere und anschließend die längere C-Kette durchnummeriert. Diastereotope Atome bzw. Gruppen wurden mit Strich indiziert

(5 und 5'). Die aromatischen C-Atome wurden mit C_s , C_o , C_m und C_p bezeichnet, die C-Atome der tert. Butylgruppe mit C_q und CH_3 .

Bei den 1H -NMR-Daten wurde für ein H-Atom die Nummer des daran gebundenen C-Atoms verwendet - z.B. für die diastereotopen Protonen an C-Atom 3: 3 und 3'. Aromatische Protonen sind mit ArH benannt.

Im folgenden bedeutet

- a) getrennte Signale im 1H - bzw. ^{13}C -NMR, jedoch keine Zuordnung möglich, ob meso oder D,L
- b) Zuordnung über Lit.⁵⁰⁾, Einfluß der Phenylgruppe auf die ^{13}C -chemische Verschiebung abgeschätzt (s. 2.1.4.1).

Alle chemischen Verschiebungen sind gegen TMS gemessen (in ppm).

8.6.1 2,3-Dimethyl-2,3-bis-(4-tert.butylphenyl)-butan (I)

32.0 g (0.17 mol) 2-(4-tert.Butylphenyl)-2-propanol in 40 ml abs. Ether, 140 ml HBr/Eisessig (40 %ig), 18.0 g Zink-Pulver

Ausb. 12.4 g (42 %); Schmp. 219-220°C (Lit.⁴⁹⁾: 5%; Schmp. 225°C).

1H -NMR (CCl_4 , 90 MHz): δ = 1.25 (s,2), 1.30 (s, CH_3), 6.95 (d, J=7.5Hz,ArH), 7.10 (d,J=7.5Hz,ArH).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 25.19 (q,2), 31.47 (q, CH_3), 34.22 (s, C_q), 43.33 (s,1), 123.43 (d, C_m), 128.15 (d, C_o), 143.94 (s, C_s), 148.11 (s, C_p).

$C_{26}H_{38}$ (350.6)	Ber.	C	89.07	H	10.93
	Gef.	C	88.89	H	10.72

Molekulargewicht: 355 (dampfdruck-osmometrisch).

CI-MS (NH_3 , 0.15 Torr): m/e = 349 (100 %, $M-1^-$), 175 (12 %, $M/2^-$).

8.6.2 3,4-Dimethyl-3,4-bis-(4-tert.butylphenyl)-hexan (2)

45.0 g (0.22 mol) 2-(4-tert.Butylphenyl)-2-butanol, 92 ml HBr/Eisessig (40 %ig), 17.0 g Zinkpulver

Ausb. 18.2 g (44%); Schmp. 177°C, meso- und D,L-Form 1:1.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 0.58^a) (t, J=7.0Hz, 4), 0.59^a) (t, J=7.0Hz, 4), 1.17 (s, 2 D,L), 1.23 (s, 2 meso) 1.32 (s, CH_3 meso und D,L), 1.27-1.45 (m, 3 meso), 1.45-1.60 (m, 3 D,L), 2.00-2.30 (m, 3' meso und D,L), 6.81-6.95 (m, ArH meso und D,L), 7.08-7.18 (m, ArH meso und D,L).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 9.28 (q, 4 meso und D,L), 20.71^a) (q, 2), 21.40^a) (q, 2), 27.10^a) (t, 3), 27.56^a) (t, 3), 31.47 (q, CH_3 meso und D,L), 34.18 (s, C_q meso und D,L), 47.78^a) (s, 1), 47.91^a) (s, 1), 123.35^a) (d, C_m), 123.40^a) (d, C_m), 129.25^a) (d, C_o), 129.41^a) (d, C_o), 140.78 (s, C_s meso und D,L), 147.89 (s, C_p meso und D,L).

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}$	Ber.	C	88.82	H	11.18
	Gef.	C	88.80	H	11.10

Molekulargewicht: 370 (dampfdruck-osmometrisch).

CI-MS (NH_3 , 0.15 Torr): m/e = 377 (100%, $\text{M}-1^+$), 189 (20%, $\text{M}/2^+$).

8.6.3 4,5-Dimethyl-4,5-bis-(4-tert.butylphenyl)-octan (3)

44.0 g (0.20 mol) 2-(4-tert.Butylphenyl)-2-pentanol, 140 ml HBr/Eisessig (40 %ig), 20.0 g Zinkpulver

Ausb. 17.0 g (42 %); Schmp. 170-171°C, meso- und D,L-Form 1:1.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$, 250 MHz): δ = 0.77-0.97 (m, 5 und 4), 0.97-1.11 (m, 4'), 1.23 (s, 2), 1.32 (s, CH_3), 1.20-1.45 (m, 3), 2.05 (breites t, J $\approx$ 12Hz, 3'), 6.81 (d, J=8.5Hz, ArH), 7.10 (d, J=8.5Hz, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$): δ = 15.13 (q, 5), 17.92 (t, 4), 21.32 (q, 2),

31.44 (q, CH₃), 34.13 (s, C_q), 37.76 (t, 3), 47.58 (s, 1), 123.19 (d, C_m), 129.07 (d, C_o), 141.19 (s, C_s), 147.66 (s, C_p).

C ₃₀ H ₄₆ (406.7)	Ber.	C	88.60	H	11.40
	Gef.	C	88.46	H	11.19

Molekulargewicht: 402 (dampfdruck-osmometrisch).

CI-MS (NH₃, 0.15 Torr): m/e = 405 (94%, M-1⁻), 203 (100%, M/2⁻).

8.6.4 2,3,4,5-Tetramethyl-3,4-bis-(4-tert.butylphenyl)-hexan (4)

8.0 g (36 mmol) 3-Methyl-2-(4-tert.butylphenyl)-2-butanol, 14 ml HBr/Eisessig (40 %ig), 3.5 g Zinkpulver

Ausb. 1.8 g (25 %), meso und D,L-Form.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ethanol konnte das reine D,L-Isomere gewonnen werden.

Ausb. 0.8 g (11 %); Schmp. 141-145°C (Zers), D,L-Form.

¹H-NMR (CCl₄, 90 MHz): δ = 0.30 (d, J=6.5Hz, 4), 1.04 (d, J=6.5Hz, 4'), 1.35 (s, CH₃), 1.40 (s, 2), 1.70 (m, 3), 7.18 (d, J=8.5Hz, ArH), 7.30 (d, J=8.5Hz, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.54 (q, 4), 19.71 (q, 4'), 21.42 (q, 2), 31.55 (q, CH₃), 34.26 (s, C_q), 35.38 (d, 3), 51.00 (s, 1), 123.24 (d, C_m), 129.28 (d, C_o), 143.90 (s, C_s), 148.07 (s, C_p).

C ₃₀ H ₄₆ (406.7)	Ber.	C	88.60	H	11.40
	Gef.	C	88.31	H	11.20

Molekulargewicht: 407 (dampfdruck-osmometrisch).

CI-MS (NH₃, 0.15 Torr): m/e = 405 (100%, M-1⁻), 203 (24%, M/2⁻).

Aus der Mutterlauge kristallisierte nach Einengen ein Gemisch aus meso/D,L-Form von etwa 3:2 aus (s. ¹H-NMR, ¹³C-NMR).

Ausb. 1.0 g (14 %); Schmp. 81-89°C, meso- und D,L-Form.

C ₃₀ H ₄₆ (406.7)	Ber.	C	88.60	H	11.40
	Gef.	C	88.77	H	11.60

Molekulargewicht: 390 (dampfdruck-osmometrisch).

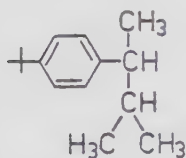
Das meso-Isomere wurde durch Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten des Gemisches und des reinen Racemates charakterisiert.

^1H -NMR (CCl_4 , 90 MHz): $\delta = 0.50$ (d, $J=6.5\text{Hz}$, 4), 1.03 (d, $J=6.5\text{Hz}$, 4'), 1.30 (s, 2), 1.35 (s, CH_3), 2.80 (m, 3), 6.68 (d, $J=9.0\text{Hz}$, ArH), 6.98 (d, $J=9.0\text{Hz}$, ArH).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 16.31$ (q, 4), 20.35 (q, 4'), 22.80 (q, 2), 31.50 (q, CH_3), 33.46 (d, 3), 34.10 (s, C_q), 52.36 (s, 1), 122.89 (d, C_m), 129.20 (d, C_o), 144.49 (s, C_s), 147.89 (s, C_p).

Die Zuordnung von meso-Form und Racemat erfolgte über die ^1H -NMR-Daten für 13 meso und D,L in Lit. 32).

Die Mutterlauge enthielt nach ^1H -NMR eine Hauptkomponente, bei der es sich um 2-Methyl-3-(4-tert.butylphenyl)-butan, das Reduktionsprodukt des eingesetzten Alkohols handeln könnte.



^1H -NMR (CCl_4 , 90 MHz): $\delta = 0.75$ (d, $J=7\text{Hz}$, 4), 0.95 (d, $J=7\text{Hz}$, 4'), 1.20 (d, $J=7\text{Hz}$, 2), 1.50-2.00 (m, 3) 2.20-2.55 (m, 1), 6.95 (d, $J=8.5\text{Hz}$, ArH), 7.20 (d, $J=8.5\text{Hz}$, ArH).

8.6.5 2,4,5,7-Tetramethyl-4,5-bis-(4-tert.butylphenyl)- octan (5)

10.0 g (43 mmol) 4-Methyl-2-(4-tert.butylphenyl)-2-pentanol,
18 ml HBr/Eisessig (40 %ig), 4.5 g Zinkpulver

Ausb. 4.4 g (47 %); Schmp. 120-121 $^{\circ}\text{C}$, meso- und D,L-Form 1:1.

^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 0.65^a$ (d, $J=7.0\text{Hz}$, 5), 0.68 a (d,

$J=7.0\text{Hz}, 5)$, $0.83^a)$ ($d, J=7.0\text{Hz}, 5'$), $0.86^a)$ ($d, J=7.0\text{Hz}, 5'$), 1.20 ($s, 2\text{ D,L}$), 1.28 ($s, 2\text{ meso}$), 1.32 ($s, \text{CH}_3\text{ meso und D,L}$), $1.30-1.60$ ($m, 3\text{ meso und D,L}$), $1.10-1.30$ ($m, 4\text{ meso und D,L}$), $1.94-2.17$ ($m, 3'\text{ meso und D,L}$), $6.72-6.92$ ($m, \text{ArH meso und D,L}$), 7.08 ($d, J=8.0\text{Hz}, \text{ArH meso und D,L}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 21.70$ ($q, 2\text{ meso}^a)$, 22.09 ($q, 2\text{ D,L}^a)$, 24.95 ($q, 5\text{ D,L}^a)$, 25.03 ($q, 5\text{ meso}^a)$, 25.56 (verbreitertes $d, 4\text{ meso und D,L}$), $25.72^a)$ ($q, 5'$), $25.79^a)$ ($q, 5'$), 31.50 ($q, \text{CH}_3\text{ meso und D,L}$), 34.15 ($s, C_q\text{ meso und D,L}$), 42.77 ($t, 3\text{ D,L}$), 43.54 ($t, 3\text{ meso}$), 48.47 ($s, 1\text{ D,L}$), 48.67 ($s, 1\text{ meso}$), $123.01^a)$ (d, C_m), $123.14^a)$ (d, C_m), $128.74^a)$ (d, C_o), $129.23^a)$ (d, C_o), $141.70^a)$ (s, C_s), $141.93^a)$ (s, C_s), $147.84^a)$ (s, C_p), $147.94^a)$ (s, C_p).

$\text{C}_{32}\text{H}_{50}$ (434.8)	Ber.	C	88.41	H	11.59
	Gef.	C	88.23	H	11.37

Molekulargewicht: 423 (dampfdruck-osmometrisch).

CI-MS (NH_3 , 0.15 Torr): $m/e = 433$ (100%, $\text{M}-1^-$), 217 (60%, $\text{M}/2^-$).

Die Zuordnung von meso und D,L erfolgte durch Vergleich mit den NMR-Daten von 14-meso (s. 8.6.12).

8.6.6 3,4-Diethyl-3,4-bis-(4-tert.butylphenyl)-hexan (6)

10.0 g (91 mmol) 3-(4-tert. Butylphenyl)-3-pentanol in 10 ml abs. Ether, 36 ml HBr/Eisessig (40 %ig), 9.1 g Zinkpulver

Ausb. 9.4 g (51 %); Schmp. 127°C (Lit.³³⁾: 44 %, $122-123^\circ\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 90 MHz): $\delta = 0.65$ ($t, J=7.0\text{Hz}, 3$), 1.30 (s, CH_3), 1.95 ($q, J=7.0\text{Hz}, 2$), 6.75 ($d, J=8.0\text{Hz}, \text{ArH}$), 7.05 ($d, J=8.0\text{Hz}, \text{ArH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.43$ ($q, 3$), 25.21 ($t, 2$), 31.47 (q, CH_3), 34.11 (s, C_q), 51.35 ($s, 1$), 123.13 (d, C_m), 129.32 (d, C_o), 141.89 (s, C_s), 147.67 (s, C_p).

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}$ (406.7)	Ber.	C	88.60	H	11.40
	Gef.	C	88.62	H	11.40

Molekulargewicht: 396 (dampfdruck-osmometrisch).

CI-MS (NH_3 , 0.15 Torr): $m/e = 405$ (82%, $\text{M}-1^-$), 203 (100%, $\text{M}-2^-$).

8.6.7 4,5-Diethyl-4,5-bis-(4-tert.butylphenyl)-octan (7)

46.8 g (0.20 mol) 3-(4-tert. Butylphenyl)-3-hexanol, 80 ml HBr/
Eisessig (40 %ig), 20.0 g Zinkpulver

Ausb. 15.4 g (40 %); Schmp. 119-120°C, meso- und D.L-Form 1:1.

^1H -NMR ($\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$, 250 MHz): $\delta = 0.59^{\text{a}}$ (t, $J=7.0\text{Hz}$, 3), 0.60^{a} (t, $J=7.0\text{Hz}$, 3), $0.66-0.95$ (m, 5 meso und D,L), $0.75-0.87$ (m, 6 meso und D,L), $0.95-1.13$ (m, 5' meso und D,L), 1.31 (s, CH_3 meso und D,L), $1.75-1.90$ (m, 4 und 4' meso und D,L), $1.90-2.05$ (m, 2 und 2' meso und D,L), 6.80 (d, $J=8.5\text{Hz}$, ArH meso und D,L), 7.10 (d, $J=8.5\text{Hz}$, ArH meso und D,L).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 10.37$ (q, 3 meso und D,L), 15.39 (q, 6 meso und D,L), 18.59 (t, 5 meso und D,L), 25.29^{a} (t, 2), 25.50^{a} (t, 2), 31.47 (q, CH_3 meso und D,L), 34.13 (s, C_q meso und D,L), 35.92^{a} (t, 4), 36.09^{a} (t, 4), 51.18 (s, 1 meso und D,L), 123.18 (d, C_m meso und D,L), 129.04 (d, C_o meso und D,L), 142.36 (s, C_s meso und D,L), 147.68 (s, C_p meso und D,L).

$\text{C}_{32}\text{H}_{50}$ (434.8)	Ber.	C	88.41	H	11.59
	Gef.	C	88.34	H	11.52

Molekulargewicht: 429 (dampfdruck-osmometrisch).

CI-MS (NH_3 , 0.15 Torr): $m/e = 433$ (100%, $\text{M}-1^-$), 217 (43%, $\text{M}/2^-$).

8.6.8 4,5-Dipropyl-4,5-bis-(4-tert.butylphenyl)-octan (8)

35.0 g (0.14 mol) 4-(4-tert. Butylphenyl)-4-heptanol, 130 ml
HBr/Eisessig (40 %ig), 16.0 g Zinkpulver

Ausb. 15.4 g (48 %); Schmp. 146°C.

^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 0.60-0.90$ (m, 3), 0.79 (q, $J=7.0\text{Hz}$, 4),

0.93-1.12 (m, 3'), 1.31 (s, CH₃), 1.70-2.00 (m, 2 und 2'), 6.82 (d, J=8.0 Hz, ArH), 7.03 (d, J=8.0 Hz, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.31 (q, 4), 18.53 (t, 3), 31.50 (q, CH₃), 34.15 (s, C_q), 36.20 (t, 2), 51.00 (s, 1), 123.30 (d, C_m), 128.84 (d, C_o), 143.01 (s, C_s), 147.86 (s, C_p).

C ₃₄ H ₅₄ (462.8)	Ber.	C	88.24	H	11.76
	Gef.	C	88.21	H	11.70

Molekulargewicht: 460 (dampfdruck-osmometrisch).

CI-MS (NH₃, 0.15 Torr): m/e = 461 (52%, M-1⁻), 231 (100%, M/2⁻).

8.6.9 5,6-Dibutyl-5,6-bis-(4-tert.butylphenyl)-decan (9)

20.0 g (72 mmol) 5-(4-tert. Butylphenyl)-5-nonanol, 30 ml HBr/Eisessig (40 %ig), 7.2 g Zinkpulver

Ausb. 7.8 g (42 %); Schmp. 112-113°C.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0.40-0.63 (m, 3), 0.78 (t, J=7.0 Hz, 5), ~0.80-1.07 (m, 3'), 1.07-1.30 (m, 4 und 4'), 1.32 (s, CH₃), 1.72-2.05 (m, 2 und 2'), 6.93 (d, J=8.5 Hz, ArH), 7.11 (d, J=8.5 Hz, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.19 (q, 5), 24.18^b) (t, 4), 27.48^b) (t, 3), 31.55 (q, CH₃), 33.49 (t, 2), 34.18 (s, C_q), 50.54 (s, 1), 123.42 (d, C_m), 128.95 (d, C_o), 143.24 (s, C_s), 147.86 (s, C_p).

C ₃₈ H ₆₂ (518.9)	Ber.	C	87.96	H	12.04
	Gef.	C	87.95	H	11.92

Molekulargewicht: 506 (dampfdruck-osmometrisch).

CI-MS (NH₃, 0.15 Torr): m/e = 517 (6%, M-1⁻), 259 (100%, M/2⁻).

8.6.10 3,4-Dimethyl-3,4-diphenyl-hexan (11)

45.0 g (0.3 mol) 2-Phenyl-2-butanol, 120 ml HBr/Eisessig (40 %ig), 30.0 g Zinkpulver

Ausb. 4.0 g (10 %); Schmp. 97°C meso-Form (Lit.³⁹): 12%;
Schmp. 98-98.5°C).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0.57 (t, J=7.0Hz, 4) 1.25 (s, 2),
1.36-1.54 (m, 3), 2.15-2.33 (m, 3'), 6.87-7.02 (m, ArH_O), 7.09-
7.23 (m, ArH_{m,p}).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.19 (q, 4), 20.87 (q, 2), 27.73 (t, 3),
48.34 (s, 1), 125.32 (d, C_p), 126.53 (d, C_m), 129.94 (d, C_O),
143.71 (s, C_S).

8.6.11 4,5-Dimethyl-4,5-diphenyl-octan (12)

32.8 g (0.2 mol) 2-Phenyl-2-pentanol, 97 ml HBr/Eisessig
(33 %ig), 20.0 g Zinkpulver

Nach Abdestillieren niedrigsiedender Produkte wurden 12 g
eines Öls erhalten, das sich nach GC (SE 30, 1%, 1m 160°C) zu
etwa 90 % aus 2 Komponenten im Verhältnis 3:2 zusammensetzte.
Ein Teil der im Überschuß vorhandenen Komponente kristallisierte
nach Filtration über Kieselgel (Petrolether) aus einer
ethanolischen Lösung des Öls aus.

Ausb. 1.8 g (6 %); Schmp. 107-108°C meso-Form.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0.73-0.91 (m, 5 und 4), 0.93-1.18
(m, 4'), 1.30 (s, 2), 1.38-1.57 (m, 3), 2.08 (breites t, 3'), 6.84-
7.00 (m, ArH_O), 7.06-7.23 (m, ArH_{m,p}).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.97 (q, 5), 17.89 (t, 4), 21.39 (q, 2),
37.88 (t, 3), 47.99 (s, 1), 125.23 (d, C_p), 126.39 (d, C_m), 129.60
(d, C_O), 144.14 (s, C_S).

C ₂₂ H ₃₀ (294.5)	Ber.	C	89.73	H	10.27
	Gef.	C	90.12	H	10.10

MS (70 eV): m/e = 147 (81%, M/2⁺), 105 (100%), 91 (98%).

Nur etwa ein Drittel des im rohen Öl enthaltenen Ethans 12
kristallisierte. Eine Säulenchromatographie (1 g Öl, 130 g

Kieselgel, Petrolether/Essigester 10:1) brachte keine Trennung. Ein $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 60 MHz) des Öls zeigte bei $\delta = 2.4\text{--}2.9$ ppm ein Multipllett (vgl. 16a und 19a). Es könnte sich bei der 2. Komponente um das Produkt 12a handeln.

Nach mehrmonatigem Stehenlassen des Öls ohne Lösungsmittel bildete sich ein öliger Kristallbrei, aus dem sich durch mehrmaliges, vorsichtiges Waschen mit kaltem Methanol und anschließendes Absaugen weitere 1.5 g kristallines Produkt (12) isolieren ließen.

Gesamtausb. 11 %.

8.6.12 2,4,5,7-Tetramethyl-4,5-diphenyl-octan (14)

26.7 g (0.15 mol) 4-Methyl-2-phenyl-2-pentanol, 60 ml HBr/Eisessig (40 %ig), 15.0 g Zinkpulver
Abdestillieren niedrigsiedender Produkte lieferte 10 g eines gelblichen Öls. Nach GC (SE 30, 1%, 1m, 160°C) waren zu ca. 90 % 2 Komponenten im Verhältnis 4:3 enthalten.

Nach Filtration über Kieselgel (Petrolether) kristallisierte Ethan 14, die im Überschuß enthaltene Komponente, teilweise aus einer ethanolischen Lösung des Öls aus.

Ausb. 2.2 g (9 %); Schmp. $123\text{--}124^\circ\text{C}$ meso-Form.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 0.62$ (d, $J=7.0\text{Hz}$, 5), 0.83 (d, $J=7.0\text{Hz}$, 5'), $1.08\text{--}1.26$ (m, 4), 1.30 (s, 2), 1.44 (doppeltes d, $J=14\text{Hz}/4\text{Hz}$, 3), 2.09 (doppeltes d, $J=14\text{Hz}/4\text{Hz}$, 3'), $6.82\text{--}6.96$ (m, ArH_o), $7.06\text{--}7.18$ (m, $\text{ArH}_{m,p}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 21.73$ (q, 2), 25.05 (q, 5), 25.31 (q, 5'), 25.75 (d, 4), 43.79 (t, 3), 48.91 (s, 1), 125.33 (d, C_p), 126.24 (d, C_m), 129.76 (d, C_o), 144.61 (s, C_s).

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}$ (322.5)	Ber.	C	89.37	H	10.63
	Gef.	C	89.61	H	10.70

MS (70 eV): $m/e = 265$ (2%, $\text{M}-57^+$), 161 (26%), 118 (9%), 105 (100%).

Die Mutterlauge enthielt noch ca. 20 % an Ethan 14, das auch durch Säulenchromatographie (2.6 g Öl, 130 g Kieselgel, Petrol-ether/Essigester 10:1) nicht abgetrennt werden konnte.

Ein $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 90 MHz) dieses Öls zeigte bei $\delta = 2.2\text{--}2.8$ ppm ein Multiplett (vgl. 16a und 19a). Die 2. Komponente könnte möglicherweise 14a sein.

8.6.13 3,4-Diethyl-3,4-diphenyl-hexan (15)

16.4 g (0.1 mol) 3-Phenyl-3-pentanol, 60 ml HBr/Eisessig (33 %ig), 10.0 g Zinkpulver

Ausb. 1.5 g (10 %); Schmp. 42°C (Lit.³³): 19%; Schmp. $46\text{--}47^\circ\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 90 MHz): $\delta = 0.60$ (t, J=7.5Hz, 3), 1.95 (q, J=7.5Hz, 2), 6.77–6.97 (m, ArH_o), 6.97–7.20 (m, $\text{ArH}_{m,p}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.48$ (q, 3), 25.52 (t, 2), 51.74 (s, 1), 125.15 (d, C_p), 126.40 (d, C_m), 130.17 (d, C_o), 144.60 (s, C_s).

8.6.14 4,5-Dipropyl-4,5-diphenyl-octan (17)

38.4 g (0.2 mol) 4-Phenyl-4-heptanol, 100 ml HBr/Eisessig (40 %ig), 20.0 g Zinkpulver

Aus ethanolischer Lösung wurden keine Kristalle erhalten. Erst aus dem lösungsmittelfreien Öl ließ sich nach mehreren Monaten kristallines Produkt isolieren.

Ausb. 2.8 g (8 %); Schmp. 92°C (Lit.³¹): 16%; Schmp. 92°C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 0.73\text{--}0.94$ (m, 3), 0.80 (m, 4), 0.94–1.15 (m, 3'), 1.77–1.94 (m, 2 und 2'), 6.91–7.03 (m, ArH_o), 7.08–7.20 (m, $\text{ArH}_{m,p}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.31$ (q, 4), 18.69 (t, 3), 36.54 (t, 2), 51.49 (s, 1), 125.12 (d, C_p), 126.37 (d, C_m), 129.68 (d, C_o), 145.37 (s, C_s).

8.6.15 5,6-Dibutyl-5,6-diphenyl-decan (18)

10.0 g (45 mmol) 5-Phenyl-5-nonanol, 30 ml HBr/Eisessig
(40 %ig), 5.0 g Zinkpulver

Ausb. 1.9 g (21 %); Schmp. 61-62°C (Lit.³³): 37%; Schmp. 62-63°C).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0.65-0.90 (m, 3), 0.80 (t, J=7.0 Hz, 5), 0.90-1.10 (m, 3'), 1.13-1.31 (m, 4 und 4'), 1.79-1.96 (m, 2 und 2'), 6.90-7.01 (m, ArH_O), 7.10-7.20 (m, ArH_{m,p}).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.11 (q, 5), 24.18^b) (t, 4), 27.70^b) (t, 3), 33.87 (t, 2), 51.36 (s, 1), 125.12 (d, C_p), 126.35 (d, C_m), 129.81 (d, C_O), 145.37 (s, C_s).

8.7 Darstellung von 2,3-Dimethyl-2,3-diphenyl-butan (10)

570.0 g (4.8 mol) Cumol wurden mit 130.0 g (0.9 mol) Di-tert. butylperoxid versetzt und 20 h unter Stickstoff auf 130 - 140°C erhitzt. Die flüssigen Reaktionsprodukte wurden abdestilliert und der feste Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Ausb. 77.0 g (36 %); Schmp. 118-119°C (Lit.³⁸): 26%; Schmp. 118-119°C).

¹H-NMR (CCl₄, 60 MHz): δ = 1.30 (s, 2), 7.08 (s, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.21 (q, 2), 43.68 (s, 1), 125.52 (d, C_p), 126.66 (d, C_m), 128.65 (d, C_O), 146.89 (s, C_s).

8.8 Vergebliche Dimerisierungsversuche8.8.1 Dimerisierungsversuche mit Benzylalkoholen

Diese Versuche wurden wie in 8.6 beschrieben durchgeführt.

8.8.1.1 1-(3-Phenyl-3-hexyl)-4-(3-hexyl)-benzol (16a)

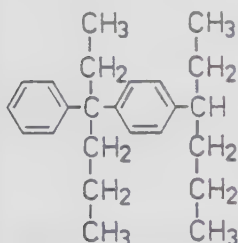
(Versuch zur Darstellung von Ethan 16)

35.6 g (0.2 mol) 3-Phenyl-3-hexanol, 80 ml HBr/Eisessig (40 %ig), 20.0 g Zinkpulver

Es wurden 12.4 g öliges Rohprodukt erhalten, das nach GC (SE 30, 1%, 1m, 180°C) zu 80 % aus einem Produkt bestand. Nach Säulenchromatographie (1 g Öl, 120 g Kieselgel, Petrolether/Essigester 10:1) konnten neben einigen Mischfraktionen 150 mg einheitliche (DC, GC) Substanz isoliert werden.

Im GC war selbst bei einer Ofentemperatur von 180°C kein Anzeichen von Zersetzung zu erkennen. Zum Vergleich: Ethan 15 zeigte bei dieser Temperatur breite Zersetzungspeaks.

Ausb. (GC) 32%.



$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 90 MHz): δ = 0.5-1.35 (m, 16H), 1.35-2.18 (m, 8H), 2.18-2.55 (m, 1H), 6.7-7.3 (m, 9H).

MS (70 eV): m/e = 322 (1%, M^+), 293 (24%), 279 (32%), 251 (9%), 195 (71%), 161 (36%), 119 (39%), 117 (30%), 105 (42%), 91 (100%).

8.8.1.2 1-(5-Methyl-3-phenyl-3-hexyl)-4-(5-methyl-3-hexyl)-benzol (23a)

(Versuch zur Darstellung von Ethan 23)

28.8 g (0.15 mol) 5-Methyl-3-phenyl-3-hexanol, 60 ml HBr/Eisessig (40 %ig), 15.0 g Zinkpulver

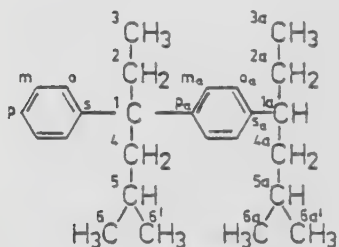
Nach Aufarbeiten wurden 11.3 g rohes Öl erhalten, das zu ca. 80 % eine Hauptkomponente enthielt (GC: SE 30, 1%, 1m, 180°C).

1.0 g des Öls wurde über 120 g Kieselgel chromatographiert (Petrolether/Essigester 10:1). Es wurden 0.4 g DC-einheitliches Öl isoliert.

Eine kleine Probe wurde in n-Octan (0.01 m) unter Zusatz von

10 % Thiophenol in einer Glasampulle 2 h auf 180°C erhitzt.
Mit DC und GC konnte keine Zersetzung festgestellt werden.

Ausb. (GC) 34 %.



$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 90 MHz): δ = 0.40-1.00 (m, 18H), 1.10-1.80 (m, 6H), 1.90-2.28 (m, 4H), 2.28-2.60 (m, 1H), 6.80-7.30 (m, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.82 (q, 3), 12.14 (q, 3a), 22.09, 23.52 (zwei q, 6a und 6a'), 24.06 (d, 5), 24.79, 25.09 (zwei q, 6 und 6'), 25.44 (d, 5a), 30.21 (t, 2a), 30.54 (t, 2), 45.00 (d, 1a), 45.81 (t, 4a), 46.05 (t, 4), 49.66 (s, 1), 125.31 (d, C_p), 126.95, 127.55,

127.98, 128.27 (vier d, $\text{C}_{m(a)}$, C_m , $\text{C}_{o(a)}$, C_o), 142.95 146.24, 149.32 (drei s, $\text{C}_{s(a)}$, C_s , $\text{C}_{p(a)}$).

Die Zuordnung im $^{13}\text{C-NMR}$ erfolgte über Inkremente für die aliphatischen C-Atome nach Lit.⁵⁰⁾ und einem abgeschätzten Inkrement für eine Phenylgruppe (s. 2.1.4.1).

MS (70 eV): m/e = 350 (4%, M^+), 321 (47%), 293 (100%), 265 (40%).

8.8.1.3 Reduktion von 2-Methyl-3-(4-tert.butylphenyl)-3-pentanol

(Versuch zur Darstellung von (Ethan 19)

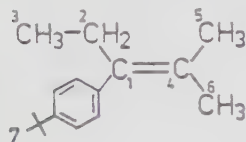
23.0 g (0.1 mol) 2-Methyl-3-(4-tert.butylphenyl)-3-pentanol, 70 ml HBr/Eisessig (40 %ig), 10.0 g Zinkpulver

Nach Filtration über Kieselgel (Petrolether) wurden 18.0 g eines gelben Öls erhalten. Im GC (SE 30, 15%, 2m, 180°C) waren keine Anzeichen von Zersetzung zu erkennen. Bei dem Peak mit der längsten Retentionszeit scheint es sich um den eingesetzten Alkohol zu handeln - Zumischen von Ausgangsalkohol ergab Vergrößerung dieses Peaks.

Das $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 90 MHz) des Rohprodukts zeigte ein Multipllett

bei $\delta = 2.5\text{--}2.8$ ppm, evtl. ein Hinweis auf Reduktion des Alkohols zum Kohlenwasserstoff.

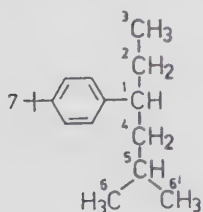
Eine kleine Probe des Öls wurde über präparative Gaschromatographie aufgetrennt (SE 30, 15%, 1m, 160°C). Das $^1\text{H-NMR}$ einer reinen Fraktion steht im Einklang mit dem abgebildeten Olefin.



$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 90 MHz): $\delta = 0.89$ (t, $J=7.5\text{Hz}$, 3), 1.30 (s, 7), 1.51 (s, 5), 1.78 (s, 6), 2.32 (q, $J=7.5\text{Hz}$, 2 etwas verbreitert), 6.96 (d, $J=8.5\text{Hz}$, ArH), 7.28 (d, $J=8.5\text{Hz}$, ArH).

8.8.1.4 Reduktion von 5-Methyl-3-(4-tert.butylphenyl)-3-hexanol (Versuch zur Darstellung von Ethan 20)

22.3 g (90 mmol) 5-Methyl-3-(4-tert.butylphenyl)-3-hexanol, 140 ml HBr/Eisessig (33 %ig), 15.0 g Zinkpulver
Filtration über Kieselgel (Petrolether) ergab 18.5 g öliges Produkt. Im GC (SE 30, 15%, 2m, 180°C) zeigten sich keine Zersetzungspeaks. Ein Peak zeigte die Retentionszeit des eingesetzten Alkohols (wird beim Zumischen des Alkohols größer). Aus dem rohen Öl konnten 30 mg einer teilkristallinen Substanz isoliert werden. Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum deutet auf den monomeren Kohlenwasserstoff hin.



$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 90 MHz): $\delta = 0.75$ (d, $J=7.0\text{Hz}$, 6), 0.90 (d, $J=7\text{Hz}$, 6'), 0.92 (t, $J=7\text{Hz}$, 3), 1.30 (s, 7), 1.10-1.60 (m, 5), 1.60-2.30 (m, 1, 2, 2', 4, 4'), 6.59 (d, $J=8.5\text{Hz}$, ArH), 6.99 (d, $J=8.5\text{Hz}$, ArH).

8.8.1.5 Reduktion von 2-(4-tert. Butylphenyl)-2-adamantanol

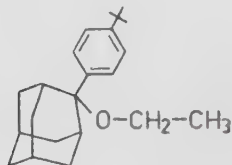
(Versuch zur Darstellung von Ethan 22)

5.0 g (17.6 mmol) 2-(4-tert. Butylphenyl)-2-adamantanol in 10 ml abs. Ether aufgeschlämmt, 25 ml HBr/Eisessig (40 %ig), 2.0 g Zinkpulver

Nach Aufarbeiten fielen in der etherischen Phase Kristalle aus.

Ausb. 3.6 g; Schmp. 160-166°C.

Ein ^1H -NMR-Spektrum (CCl_4 , 90 MHz) des Rohprodukts war ähnlich dem von 2-Brom-2-(4-tert. butylphenyl)adamantan (s. 8.4.3). Eine kleine Probe des Produkts wurde aus Ethanol umkristallisiert. Schmp. 101°C.



^1H -NMR (CCl_4 , 90 MHz): δ = 0.90 (t, $J=7.5\text{Hz}$, CH_3), 1.30 (s, t- C_4H_9), 1.52 (breites s, 1H), 1.70 (breites s, 8H), 1.86 (breites s, 1H), 2.29 (breites s, 1H), 2.41 (breites s, 1H), 2.50 (breites s, 2H), 2.85 (q, $J=7.5\text{Hz}$, CH_2), 7.25 (s, ArH).

MS (70 eV): m/e = 312 (10%, M^+), 297 (5%), 283 (2%), 267 (100%), 253 (6%), 211 (21%), 191 (6%), 179 (4%), 161 (6%), 147 (9%), 105 (4%), 91 (7%), 57 (45%).

Beim Umkristallisieren hat demnach das Bromid mit Ethanol zum Ethylether abreagiert.

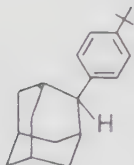
Das gebildete Bromid wurde also in der viskosen Reaktionssuspension nicht reduziert. Deshalb wurde ein weiterer Versuch durchgeführt, bei dem mehr Lösungsmittel verwendet wurde.

5.0 g (17.6 mmol) 2-(4-tert. Butylphenyl)-2-adamantanol in 50 ml abs. Ether aufgeschlämmt, 17 ml HBr/Eisessig (40 %ig), 1.8 g Zinkpulver

Das erhaltene Rohprodukt zeigte im GC (SE 30, 1%, 1m, 150°C)

keine Zersetzungspicks; es wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Ausb. 0.6 (13 %) 2-(4-tert. Butylphenyl)-adamantan, Schmp. 133°C.



$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 90 MHz): δ = 1.30 (s, t- C_4H_9), 1.45 (breites s, 1H), 1.55 (breites s, 1H), 1.75 (breites s, 4H), 1.90 (breites s, 6H), 2.42 (breites s, 2H), 2.90 (breites s, $\text{Ar}\overset{\vee}{\text{C}}\text{H}$), 7.18 (s, ArH).

MS (70 eV): m/e = 268 (26%, M^+), 253 (100%), 211 (9%).

Molekulargewicht (268): 259 (dampfdruck-osmometrisch).

8.8.2 Dimerisierungsversuch mit Dicyclopropyl-(4-tert.butylphenyl)-carbinyl-methylether (Versuch zur Darstellung von Ethan 21)

10.0 g Kalium und 2.0 g Natrium wurden in siedendem abs. Toluol legiert. Die flüssige Legierung wurde mit einer Pipette in abs. Ether gegeben, um sie toluolfrei zu waschen. Unter Stickstoff wurden 5.5 ml dieser Legierung zu 130 ml abs. Ether gegeben und 2 min mit einem Hochtourerührer fein dispergiert. Nach Abkühlen auf 0°C wurden 12.9 g (50 mmol) Dicyclopropyl-(4-tert.butylphenyl)-carbinyl-methylether innerhalb von 15 min unter heftigem Rühren zugetropft. Nach 20 min wurde die Eiskühlung entfernt. Nachdem sich die Reaktionslösung tiefrot bis braunrot verfärbt hatte, wurde auf -20°C abgekühlt und 24.4 g (0.1 mol) 2,3-Dibrom-2,3-dimethyl-butan im Stickstoff-gegenstrom innerhalb von 20 min zugegeben. Es wurde noch 1 h bei -20°C und 2 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Unter Stickstoff wurde tropfenweise Wasser zugegeben, mit Ether extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wurde abrotiert und das gelbe Öl mit Ethanol versetzt. In der Kälte kristallisierten 3.4 g 2,3-Dibrom-2,3-dimethyl-

butan aus. Schmp. 160-164°C (Zers.); (Lit.³⁵) Schmp. 169°C (Zers.)).

Nach vorsichtigem Abdampfen des Ethanols bei Raumtemperatur wurden 15.8 g Öl erhalten.

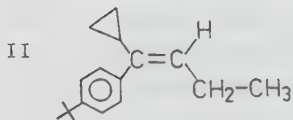
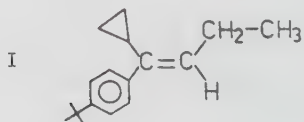
GC-Untersuchungen (SE 30, 15%, 2m, 180°C) zeigten die Anwesenheit von 50-60 % Alkohol und/oder Ether (gleiche Retentionszeit).

Bei 1-2 min Retentionszeit zeigten sich Zersetzungspeaks, die sich jedoch als identisch mit denen von 2,3-Dibrom-2,3-dimethylbutan erwiesen.

Weitere Peaks zeigten kürzere Retentionszeiten als Alkohol und Ether.

Mit einer polaren Säule (Carbowax, 20%, 2m, 230°C) konnten Alkohol und Ether getrennt und durch Vergleich mit identischen Proben nachgewiesen werden.

2 g des Rohprodukts wurden über Kieselgel chromatographiert. Die 1. Fraktion (~400 mg) enthielt 2 Hauptkomponenten, bei denen es sich um die beiden cis/trans-isomeren Olefine I und II handeln dürfte (s. Abb.), die durch Öffnung eines Dreiringes gebildet wurden.



¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0.20-1.10 (fünf m, c-C₃H₅ I und II), 0.87 (t, J=6.5 Hz, CH₃ I), 1.03 (t, J=6.5 Hz, CH₃ II), 1.30 (s, t, C₄H₉ I und II), 1.80-1.95 (m, J=6.5 Hz, CH₂ I), 2.28-2.42 (m, J=6.5 Hz, CH₂ II), 5.34 (doppeltes t, J=6.5 Hz/1.5 Hz, =CH II), 5.63 (doppeltes t, J=6.5 Hz/1.5 Hz, =CH I), 7.00-7.45 (m, ArH I und II).

Außerdem waren noch 10-20 % des Methylenethers enthalten (s bei δ = 3.18, OCH₃).

8.8.3 Dimerisierungsversuche über die Benzylhalogenide

8.8.3.1 Reduktion von 2-Chlor-2-(4-tert.butylphenyl)-adamantan

(Versuch zur Darstellung von Ethan 22)

Eine Lösung von 1.9 g (6.3 mmol) 2-Chlor-2-(4-tert.butylphenyl)-adamantan in 13 ml DMF wurde sorgfältig durch Durchleiten von Stickstoff von Sauerstoff befreit. Mit einer Spritze wurden 24 ml einer frisch angesetzten Chrom(II)sulfat-Lösung zugegeben (s. 11.8.3.1.1) und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zusatz von Wasser fielen Kristalle aus, die aus Ethanol umkristallisiert wurden.

Ausb. 0.9 g; Schmp. 100-101°C.

Das ^1H -NMR-Spektrum war identisch mit dem von 2-(4-tert.Butylphenyl)-2-adamanty1-ethylether (s.8.8.1.5).

Molekulargewicht (312): 290 (dampfdruck-osmometrisch).

Dieser Ethylether entsteht beim Umkristallisieren mit Ethanol aus nicht umgesetztem Edukt (s.8.8.1.5).

Aus der Mutterlauge wurden 0.4 g kristallines Produkt isoliert. Schmp. 115-125°C.

Das ^1H -NMR-Spektrum (CCl_4 , 90 MHz) und das IR-Spektrum (KBr) waren identisch mit dem von 2-(4-tert.Butylphenyl)-adamantan.

8.8.3.1.1 Darstellung einer 0.6 m Chrom(II)sulfat-Lösung¹³³⁾

118 g (0.30 mol) wasserfreies Chrom(III)sulfat und 33 g (0.50 g-Atom) Zinkstaub wurden in 1 l Wasser suspendiert und mit Magnetührer unter Stickstoff über Nacht gerührt. Nach Absetzen des Zinks konnte die benötigte Menge der leuchtend blauen Lösung mit einer Spritze entnommen werden.

8.8.3.2 Reduktion von 2-Brom-2-(4-tert.butylphenyl)-adamantan

Die Umsetzung wurde wie in 8.8.3.1 durchgeführt.

6.3 g (18 mmol) 2-Brom-2-(4-tert.butylphenyl)-adamantan in 310 ml DMF, 63 ml Chrom(II)sulfat-Lösung

Ausb. 1.2 g (23%) 2-(4-tert.Butylphenyl)-2-adamantanol, Schmp. 130-135°C.

(¹H-NMR vgl. Tab. 8-3).

8.8.3.3 Reduktion von 2-Chlor-2-(4-tert.butylphenyl)-adamantan

n-Pentan wurde mit konz. Schwefelsäure geschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat, dann über Natrium getrocknet.

1.6 g (0.07 g-Atom) Natrium wurden unter trockenem Stickstoff in abs. Decan geschmolzen und mit einem Hochtourenrührer fein dispergiert. Das Decan wurde nach dem Abkühlen gegen das vorbereitete Pentan ausgetauscht (10 ml). Anschließend wurden unter Rühren 3.5 g (11.6 mmol) 2-Chlor-2-(4-tert.butylphenyl)-adamantan zugesetzt. Nach 48 h wurde unter starkem Stickstoffstrom vorsichtig mit Wasser hydrolisiert, ausgeethert und getrocknet. Abdestillieren des Ethers lieferte einen weißen Rückstand (3.2 g).

Nach GC (SE 30, 1%, 1m, 180°C) waren keine leicht zersetzlichen Produkte enthalten. Die Retentionszeiten deuteten auf 2-(4-tert. Butylphenyl)-2-adamantanol und 2-(4-tert. Butylphenyl)-adamantan hin.

Über Säulenchromatographie konnten diese beiden Produkte isoliert werden (2 g Rohprodukt, 100 g Kieselgel, Petrolether/Essigester 10:1).

1. Fraktion: 0.65 g 2-(4-tert. Butylphenyl)-adamantan (¹H-NMR),
2. Fraktion: 0.35 g Mischfraktion,
3. Fraktion: 0.65 g 2-(4-tert. Butylphenyl)-2-adamantanol (¹H-NMR).

8.8.4 Darstellung von 3,4-Dicyclohexyl-3,4-dimethyl-hexan (24)

2.0 g (7.5 mmol) 3,4-Dimethyl-3,4-diphenyl-hexan in 150 ml Cyclohexan wurden mit 0.4 g Rhodium/ Al_2O_3 und 0.1 g Ruthenium/ Al_2O_3 (je 5 proz.) bei 170-180°C unter 300 at Wasserstoff 96 h hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Lösungsmittel eingedampft. Der Rückstand wurde aus Toluol umkristallisiert.

Ausb. 1.8 g (90 %); Schmp. 67°C (Lit.³³): 60%; Schmp. 60-61°C).

8.9 Reinigung der Ethane für die Verbrennungskalorimetrie, Reinheitsbestimmung

8.9.1 Reinigung der Ethane 1 - 10 und 24

Vor der Verbrennung wurden sämtliche Ethane mehrfach aus abs. Lösungsmitteln umkristallisiert (Reinheitskontrolle s. 8.9.2.2). Dabei wurde sorgfältig auf Ausschluß von Schliffett geachtet. In den meisten Fällen war Ethanol das ideale Lösungsmittel für die Umkristallisation (Löslichkeit in der Siedehitze: 1-2 g Ethan/100 ml). Die heißen Lösungen wurden durch eine G3-Fritte und Glaswolle filtriert, um feste Partikel zu entfernen. Ethan 4 mußte zusätzlich aus i-Propanol umkristallisiert werden. Ethan 1 zeigte nach Umkristallisationen aus Ethanol, i-Propanol und Methanol immer noch Verunreinigungen. Erst Verwendung von Cyclohexan lieferte das reine Produkt. Die Ethane 2 und 3 konnten weder unter Verwendung verschiedener Alkohole noch mit Alkanen vollständig gereinigt werden (s.8.9.2.2). Für Ethan 24 wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet. Alle Diphenylethane wurden vor der Verbrennung nochmals aus Ethanol umkristallisiert. Die Kristalle wurden sorgfältig zermörsert und in einer Trockenspistole (über P_{4010}) im Ölpumpenvakuum von Lösungsmittelresten befreit.

8.9.2 Reinheitsbestimmung

8.9.2.1 Bestimmung des Lösungsmittelgehalts in den Ethanen

1 - 10 und 24

Zur Ermittlung des Ethanolgehalts wurden 50 %ige Lösungen der Ethane 2-10 in abs. Toluol (Ethan 1:15 %ig) hergestellt.

Im GC (SE 30, 15%, 2m, 80°C) war kein Ethanol nachweisbar.

In Ethan 24 konnte in einer 30 %igen etherischen Lösung kein Toluol festgestellt werden (SE 30, 15%, 2m, 30-250°C).

Die Nachweisgrenze lag jeweils bei ca. 0.005 %.

8.9.2.2 Nachweis von höhersiedenden Verunreinigungen

Die Ethane 1-9 wurden über HPLC mit UV-Detektion untersucht (Säule: Waters, μ Bondapak, RP 18, Methanol/Wasser 95:5). Es wurde mit 5-15 %igen Lösungen der Ethane in THF gearbeitet. Konzentriertere Lösungen könnten wegen der geringen Löslichkeit der Ethane im Laufmittel nicht verwendet werden. Daher lag auch die Nachweisgrenze bei 0.005-0.01 %.

Ethan 2 enthielt 2 Verunreinigungen von 1 % und 1.3 %, Ethan 3 von ca. 1.7 %. Nach GC-MS (SE 30, 25m) handelte es sich dabei um die Olefine mit $m/e = M/2 - 1$. Daher wurden für diese beiden Ethane keine Verbrennungsexperimente durchgeführt.

Für die Ethane 1 und 4-9 konnten keine Verunreinigungen nachgewiesen werden.

Die Ethane 10 und 24 wurden gaschromatographisch untersucht. Ethan 10 (50 %ige etherische Lösung, SE 30, 15%, 2m, 190°C) zeigte keine Verunreinigung. (Nachweisgrenze: ca. 0.005 %). In Ethan 24 war als einzige Verunreinigung Ethan 11-meso (≤ 0.02 %) enthalten (SE 30, 1%, 1m, 120-250°C).

9. Kinetische Messungen

9.1 GC-Methode

9.1.1 Probenbereitung

Es wurden ca. 0.1 m Stammlösungen der Ethane in n-Okтан mit Thiophenol als Radikalfänger bereitet (1 mmol Ethan, 1.1ml Thiophenol, mit n-Okтан auf 10 ml aufgefüllt). Jeweils 0.15 ml dieser Stammlösungen wurden mit einer 0.2 ml Pipette in dickwandige Glasampullen eingefüllt. Durch einen Knick im unteren Teil dieser Ampullen war ein gutes Abfließen der Pipette gewährleistet. Die Proben wurden durch mehrmaliges Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff, Evakuieren auf 0.5 Torr und Belüften mit nachgereinigtem Stickstoff von Sauerstoff befreit und anschließend mit einer Wasserstoffflamme abgeschmolzen.

9.1.2 Thermolysen

Für die Thermolysen wurde ein Ultrathermostat (NB 315, Fa. Lauda), ausgerüstet mit einem Platinwiderstandsthermometer und den elektronischen Regeleinheiten R 10, R 20, R 30 verwendet. Als Badflüssigkeit diente Hochtemperaturöl, das bei Temperaturen über 190°C mit Stickstoff geschützt wurde. Die Temperatur wurde mit einem geeichten Thermometer überprüft. Die Temperaturschwankungen betrugen $\pm 0.1 - 0.2^\circ\text{C}$.

8-10 Ampullen wurden verschieden lang einer bestimmten Temperatur ausgesetzt. Die erste Probe (Nullprobe) blieb 2-5 min im Thermostaten; ihr wurde die Thermolysezeit $t=0$ min zugeschrieben. Die anderen Proben wurden - zeitlich gleichmäßig über 2.5 - 3.5 Halbwertszeiten verteilt - thermolysiert.

9.1.3 Messung und Auswertung

Die Abnahme der Ethankonzentration in den thermolysierten Proben wurde gaschromatographisch verfolgt.

Dazu wurde jeder Probe eine genau definierte Menge einer Standardstammlösung (ca. 0.05 m in n-Okтан) zugesetzt. Diese Menge war so bemessen, daß Ethan (E) und Standard (S) in etwa flächengleiche Peaks im GC ergaben.

Die der Ethankonzentration proportionale Größe c_i zur Zeit t_i ergibt sich nach

$$c_i = \frac{F(E) \cdot V(S)}{F(S) \cdot V(E)},$$

wobei F die Peakfläche in F.E. und V das Volumen an zugegebener Stammlösung (ml) darstellt. Die Peak-Flächen wurden mit einem elektronischen Integrator (Minigrator, Fa. Spectra Physics) bestimmt. Die Auswertung des Ausdrucks

$$\ln(c_o/c_i) = k(T) \cdot t_i$$

ergibt die Geschwindigkeitskonstante $k(T)$. Sie wurde mit einem elektronischen Rechner (HP65, Fa. Hewlett Packard) errechnet. Die Linearität der Beziehung wurde zeichnerisch überprüft.

Einzelheiten dieser Methode sollen beispielhaft für die Thermolyse von Ethan 14 bei 160.5°C aufgezeigt werden.

Stammlösung:	210 mg <u>14</u> in 9 ml n-Okтан und 1.1 ml Thiophenol (0.15 ml Lösung pro Ampulle)
Standardlösung:	130 mg <u>12</u> in 10 ml n-Okтан
Thermolysetemperatur:	160.5 ± 0.2°C
GC-Bedingungen:	Stahlsäule SE 30 1% 1 m, Ofentemperatur: 160°C Injektortemperatur: 160°C

$t[\text{min}]$	$V_{\text{St}}[\text{ml}]$	$\frac{V_{\text{St}}}{V_{\text{E}}}$	$\frac{F_{\text{E}}^{\text{a)}}}{F_{\text{St}}}$	c_i	$\frac{c_o}{c_i}$	$\ln \frac{c_o}{c_i}$
0	0.28	1.87	0.489	0.913	1.000	0
8	0.15	1.00	0.755	0.755	1.209	0.190
13	0.12	0.80	0.820	0.663	1.377	0.320
18	0.10	0.67	0.911	0.601	1.519	0.418
28	0.08	0.53	0.908	0.484	1.886	0.635
38	0.06	1.07	1.065	0.426	2.143	0.762
48	0.05	0.33	0.981	0.327	2.795	1.028
58	0.04	0.27	1.047	0.280	3.261	1.182

a) Mittelwert aus 3 GC-Analysen

Index E: Ethan

Index St: Standard

Die rechnerische Auswertung ergab:

$$k(160.5^\circ\text{C}) = 3.37 \cdot 10^{-4} \pm 0.94 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 0.57 \text{ h}$$

9.1.4 Meßergebnisse

Tab. 9-1 Ergebnisse der kinetischen Messungen der Ethane 12 und 14

Ethan	Standard	$T[^\circ\text{C}]$	$k \cdot 10^4 [\text{s}^{-1}]$	$\sigma \cdot 10^6 [\text{s}^{-1}]^{\text{a)}}$	$t_{1/2}[\text{h}]$
<u>12</u>	<u>14</u> in n-Okтан	171.3	0.140	0.911	13.8
		181.4	0.487	0.346	4.0
		191.1	1.45	4.02	1.3
		201.5	4.87	12.8	0.40
		210.7	11.2	37.0	0.17
		219.0	24.4	41.5	0.08
<u>14</u>	<u>12</u> in n-Okтан	125.7	0.053	0.12	36.3
		134.7	0.158	0.41	12.2
		148.3	0.841	3.40	2.3
		160.5	3.37	9.40	0.57
		172.3	12.2	51.0	0.16

a) Standardabweichung

In Tab. 9-1 sind die Thermolysetemperaturen T , die Geschwindigkeitskonstanten k und die Standardabweichungen σ zusammengestellt.

Außerdem ist die Halbwertszeit ($t_{1/2}$) für die jeweilige Meßtemperatur aufgeführt.

9.2 UV-Methode

9.2.1 Radikalfänger

Käufliches Chloranil wurde mehrmals aus Eisessig umkristallisiert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

9.2.2 Lösungsmittel

Als Lösungsmittel diente p-Chlor-tert.butyl-benzol. Vor der Herstellung der Stammlösungen wurde 1 h lang Reinst-Stickstoff in feinen Blasen durchgeleitet.

Darstellung:

100 g tert. Butylbenzol wurden mit 300 mg Jod versetzt. Nach dreistündigem Durchleiten von Chlor wurde das Jod mit wässriger Bisulfitlösung reduziert, die organische Phase abgetrennt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde zweimal an der Drehbandkolonne destilliert.

Ausbeute: 60 g (48 %) Sdp. $90^{\circ}\text{C}/10$ Torr (Lit.¹³⁴): Sdp. 216°C).

9.2.3 Durchführung der Abfangversuche

Von Chloranil und Ethan wurden Stammlösungen in p-Chlor-tert. butyl-benzol hergestellt, wobei die Ethankonzentration etwa 15 mal so hoch war wie die von Chloranil. Von beiden Stammlösungen wurde jeweils das gleiche Volumen getrennt in die beiden Kammern einer Tandemküvette gegeben, die zuvor mit Stickstoff gespült worden war. Da beide Kammern die gleiche Schichtdicke (4.39 mm) aufwiesen, konnte die Volumengleichheit anhand der

Füllhöhe kontrolliert werden. Nach dem Einfüllen wurde nochmals mit Stickstoff gespült und die Küvette verschlossen. In einem vorgeheizten Küvettenhalter³³⁾ wurde die Küvette in einem Spektralphotometer (PMQ III, Fa. Zeiss) auf die Meßtemperatur erwärmt. Im zweiten Strahlengang befand sich eine offene Küvette mit Lösungsmittel zum Abgleich des Gerätes und zum Überprüfen der Meßtemperatur mit einem geeichten Thermometer.

Nach anfänglicher Abnahme während der Aufheizzeit blieb die Extinktion nach ca. 5-10 min konstant. Die Tandemküvette wurde kurz aus dem Photometer herausgenommen, kurz geschüttelt, wieder in den Strahlengang gebracht und in Abhängigkeit von der Zeit die Extinktion abgelesen. Es wurde in einem Extinktionsbereich von 1.0 - 0.1 gemessen; die Temperatur blieb auf $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ konstant.

9.2.4 Auswertung

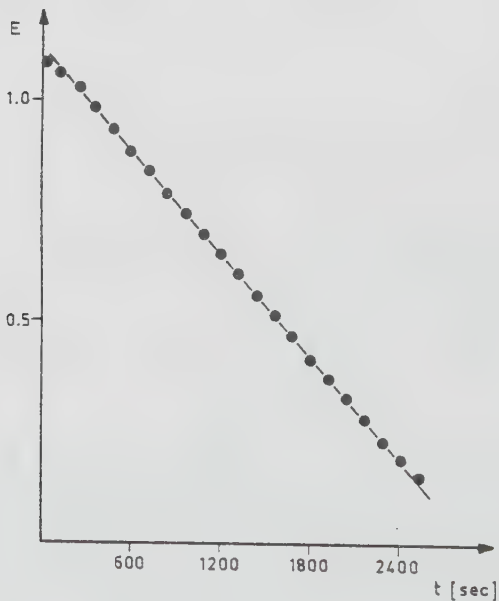
Die Auftragung der Extinktion gegen die Zeit ergab eine lineare Beziehung mit leichten Abweichungen am Anfang und am Ende (s. Abb. 9-1). Aus der Steigung dieser Geraden ($\text{tg } \alpha$) ergab sich die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls nach

$$k(T) = \frac{-\text{tg } \alpha}{c_0(\text{Ethan}) \cdot \varepsilon \cdot d} \quad .$$

Die Ethankonzentration c_0 wurde unter Berücksichtigung der Volumenausdehnung des Lösungsmittels und der teilweisen Zersetzung des Ethans berechnet (s. 3.2.2). $\varepsilon \cdot d$ wurde für die jeweilige Meßtemperatur der Graphik (s. Abb. 3-1) entnommen, die die empirisch ermittelte Temperaturabhängigkeit der Chloranil-extinktion in p-Chlor-tert.butyl-benzol wiedergibt (s. Tab. 9-2).

Tab. 9-2 Temperaturabhängigkeit der Chloranilextinktion

$T [^{\circ}\text{C}]$	$c \cdot 10^4 [\text{mol l}^{-1}]$	$E (400 \text{ nm})$	$\varepsilon \cdot d [\text{l mol}^{-1}]$
139.4	5.130	0.329	641.3
120.8	5.211	0.356	683.2
102.1	5.294	0.387	731.0
81.2	5.390	0.424	786.6
61.4	5.485	0.461	840.5
49.2	5.545	0.485	874.7

Abb. 9-1 Beispiel eines Abfangversuchs mit Chloranil
(Ethan 18 bei 101.3°C)

9.2.5 Meßergebnisse

Die Ethane wurden vor der Messung mehrfach aus abs. Ethanol umkristallisiert. Die Meßergebnisse sind in Tab. 9-3 aufgeführt.

lthan ^c Ethan (c ₁ länger) [mol/l]	T [°C]	c ₀ · 10 ² [mol/l]	ε · d a) [1/mol]	-t ₉₀ · 10 ⁴ [s ⁻¹] b)	10 ⁵ k ₀ [s ⁻¹]	10 ⁷ d ₀ [s ⁻¹]	i d) [h]
7e) 8.78 · 10 ⁻² (2.88 · 10 ⁻³)	90.6	3.96	665	0.304	0.115	0.069	167.4
	96.0	3.94	652	0.566	0.220	0.114	87.5
	101.5	3.92	640	1.25	0.497	0.143	38.7
	125.8	3.84	591	27.8	12.2	2.73	1.58
	130.0	3.83	583	43.7	19.5	8.02	0.99
18f) 6.66 · 10 ⁻² (4.11 · 10 ⁻³)	80.6	3.03	700	0.220	0.104	0.031	185.1
6.07 · 10 ⁻² (3.90 · 10 ⁻³)	90.6	2.74	663	0.787	0.433	0.127	44.8
	101.3	2.71	639	3.88	2.24	0.148	8.60
	111.3	2.69	618	14.6	8.78	1.49	2.19
	120.3	2.67	600	41.5	25.9	9.00	0.74

a) s. Abb. 3-1

b) Steigung der Geraden bei der Auftragung der Extinktion gegen die Zeit

c) Standardabweichung

d) Halbwertszeit

e) d = 0.878 cm

f) d = 0.876 cm

9.3 DSC-Methode

9.3.1 Vorbereitung der Proben

- a) Großraumpfännchen (Fa. Perkin Elmer, geeignet bis 24 at und 300°C)

Mit einer Hamiltonspritze (100 µl) wurden 50 µl einer 0.1-0.8 m Ethanstammlösung in Tetralin in das Stahlpfännchen gegeben und das Pfännchen durch Aufpressen eines Deckels mit Gummidichtung verschlossen. Auf die gleiche Weise wurde ein Vergleichspfännchen mit Tetralin vorbereitet.

- b) Hochdruckpfännchen (Fa. Perkin Elmer, bis 150 at zu verwenden)

25 µl einer 0.3-0.4 m Stammlösung des Ethans in einem Lösungsmittel/Fänger-Gemisch wurden mit einer Hamiltonspritze (100 µl) in das Pfännchen gegeben, in das als Dichtung ein normales Aluminiumpfännchen eingelegt war. Anschließend wurde der Deckel fest aufgeschraubt. Das Referenzpfännchen wurde mit der gleichen Menge Lösungsmittel/Fänger-Gemisch gefüllt.

9.3.2 Durchführung der Messungen

Die Messungen wurden mit einem Differenz-Leistung-Scanning-Kalorimeter durchgeführt. Probe und Vergleich wurden mit konstanter Rate ($< 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) aufgeheizt.

Die Temperaturskala wurde über die Bestimmung der Schmelzpunkte von Indium (156.6°C) und Blei (327.5°C)¹³⁵⁾ geeicht, wobei genau die bei der Kinetik verwendeten Bedingungen eingehalten wurden.

Als Lösungsmittel/Fänger-Gemisch wurde bei ausreichender Löslichkeit des Ethans Tetradecan/Thiophenol 8:2 verwendet. Mit diesem Gemisch zeigte sich bei der Thermolyse die stärkste Wärmetönung (s. Tab. 9-4).

Tab. 9-4 Spezifische Reaktionswärmen bei der Thermolyse von Ethan 7 in verschiedenen Lösungsmittel/Fänger-Gemischen

Lösungsmittel/Fänger	m [mg] ^{a)}	A [mcal] ^{b)}	A/m [mcal/mg]
Tetralin/Thiophenol 8:2	4.3	43	10
Mesitylen	4.5	78	17
Tetradecan/Thiophenol 8:2	4.8	108	22

a) Einwaage Ethan

b) Peakfläche A ist proportional der Reaktionswärme (s. Abb. 3-2)

9.3.3 Auswertung

Die Steigungen der linearen Kurventeile vor und nach dem Peak wurden bestimmt und daraus unter Annahme linearen Umsatzes die Basislinie unter dem Peak berechnet.

In 1-2°C-Intervallen wurden die Ordinaten dH/dt ausgemessen und die zugehörigen Peakteiflächen über die Trapezmethode⁷⁰⁾ berechnet. Über die Beziehung

$$k = \frac{dH/dt}{A - a}$$

wurde für die jeweilige Temperatur die Geschwindigkeitskonstante k bestimmt (A-a : s. Abb. 3-2).

Für eine Messung an Ethan 7 sind die Ergebnisse ausführlich angegeben (s. Tab. 9-5). Die zugehörige Kurve der Auftragung $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ zeigt Abb. 9-2.

Über einen Nalimov-Test⁶²⁾ wurden Ausreißer eliminiert (Vertrauensbereich 95 %).

In Tab. 9-6 sind die Bedingungen für die DSC-Kinetiken zusammengestellt. Die Resultate sind in Tab. 3-3 aufgeführt.

Tab. 9-5 Meßwerte einer Thermolyse von Ethan 7 zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k

$T [^{\circ}\text{C}]$	$A-a [\text{mcal}]^{\text{a)}}$	$dH/dt \cdot 10^3 \text{ a)}$ $[\text{mcal s}^{-1}]$	$k \cdot 10^3 [\text{s}^{-1}]$
162.1	0.24	16	66.8
160.8	0.84	24	28.6
159.6	1.8	40	22.3
158.3	3.1	50	15.9
157.1	4.9	68	13.9
155.8	7.2	84	11.7
154.6	10.1	110	10.9
153.3	13.5	120	8.87
152.1	17.4	136	7.83
150.8	21.7	152	7.01
149.6	26.5	170	6.42
148.3	31.7	180	5.67
147.1	37.3	192	5.15
145.8	43.0	190	4.42
144.6	48.7	190	3.90
143.3	54.3	184	3.39
142.1	59.8	180	3.01
140.9	65.1	174	2.68
139.6	70.1	166	2.37
138.4	75.0	158	2.11
137.1	79.5	140	1.76
135.9	83.5	130	1.56
134.6	87.2	120	1.38
133.4	90.6	108	1.19
132.1	93.7	98	1.05
130.9	96.5	84	0.871
129.6	98.9	76	0.769
128.4	100.9	62	0.614
127.1	102.7	56	0.545
125.9	104.2	42	0.403
124.6	105.3	38	0.361
123.4	106.4	34	0.319
122.1	107.3	26	0.242
120.9	108.0	20	0.185
119.6	108.6	16	0.147
118.4	108.9	10	0.092
117.2	109.2	6	0.055

a) S. Abb. 3-2

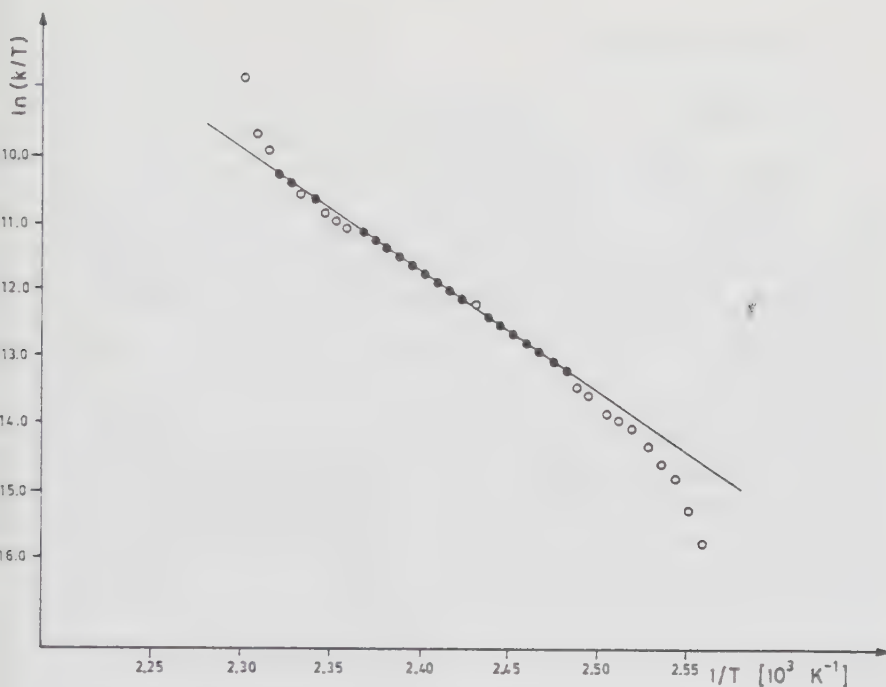


Abb. 9-2 Eyring-Plot einer DSC-Kinetik von Ethan 7 (offene Kreise sind über einen Nalimov-Test ermittelte statistische Ausreißer)

Tab. 9-6 Bedingungen für die DSC-Kinetiken

	R ¹	R ²	S		Lösungs- mittel	dT/dt ^{a)} °C/min	ΔT ^{b)} °C
<u>3</u>	CH ₃	1-C ₃ H ₇	t.C ₄ H ₉	meso/D,L	Mesitylen/ Thiophenol	1.25	187-241
<u>4</u>	CH ₃	i-C ₃ H ₇	t.C ₄ H ₉	D,L	Tetradecan/ Thiophenol	1.25	92-148
<u>6</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	t.C ₄ H ₉		Tetradecan/ Thiophenol	1.25	129-176
<u>15</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H		Tetradecan/ Thiophenol	1.25	126-176
<u>7</u>	C ₂ H ₅	1-C ₃ H ₇	t.C ₄ H ₉	meso/D,L	Tetradecan Thiophenol	2.5	120-173

a) Heizrate b) Temperaturbereich

9.4 Fehlerbetrachtung

9.4.1 GC-Methode

Die Geschwindigkeitskonstanten werden beeinflusst durch Fehler beim Einpipettieren der Stammlösungen in die Ampullen, bei Zeit- und Temperaturmessung. Weitere Faktoren sind Temperaturschwankungen des Thermostaten, Ungenauigkeiten bei der Peakflächenbestimmung und der GC-Gerätefehler bei unterschiedlichen Peakgrößen (Flächenfaktor).

Volumenfehler

Die Ablesegenauigkeit der verwendeten 0.2 ml Pipette beträgt ± 0.0005 ml. Unter Berücksichtigung der Fehler bei der Substanz- und Standardzugabe ergibt sich je nach Menge an Standardstammlösung ein Fehler von 0.6-1.0 % bei der Konzentrationsbestimmung. Dadurch wird ein relativer Fehler in k von ca. 1 % bewirkt¹³⁶⁾.

Zeitfehler

Ein Fehler in der Thermolysezeit (Verweilzeit der Probe im Thermostaten) wirkt sich vor allem bei kleinen Halbwertszeiten aus. Eine Ungenauigkeit von 5 s wirkt sich auf k -Werte von $10^{-3} - 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ zu 0-4 % aus¹³⁶⁾.

Temperaturfehler

Die Meßtemperaturen waren auf wenigstens $\pm 0.2^\circ\text{C}$ konstant. Daraus ergibt sich für Aktivierungsenthalpien von 45 kcal/mol bei 200°C ein Fehler in k von ungefähr 2 %¹³⁶⁾.

Fehler bei der Flächenbestimmung

Für die Flächenbestimmung mit einem Integrator (Minigrator, Fa. Spectra Physics) wird von der Firma ein Fehler von 3 % angegeben. In k wird dadurch ein Fehler von ca. 3 % bewirkt¹³⁶⁾.

Gerätefehler

Für das GC-Gerät (F 20, Fa. Perkin Elmer) wird vom Hersteller ein Gerätefehler von $\pm 0.4 \%$ angegeben.

9.4.2 UV-Methode

Hier wirken sich Fehler in der Ethankonzentration, Zeit-, Temperatur- und Gerätefehler auf k aus.

Konzentration der Ethanstammlösung

Bei einer Einwaage von 200 mg (± 0.05 mg, 0.03 %) Ethan und Auffüllen mit Lösungsmittel auf 10 ml (± 0.01 ml, 0.1 %) Lösung ergibt sich ein Konzentrationsfehler von ca. 0.13 %. In die Tandemküvette werden gleiche Volumina Ethan- und Fängerlösung - entsprechend gleicher Füllhöhe der beiden Kammern - gegeben. Bei einer Füllhöhe von 30 mm (± 0.2 mm, $\pm 0.7 \%$) ergibt sich insgesamt also ein Konzentrationsfehler von etwa 1 %.

Zeit- und Temperaturfehler

Ein Temperaturfehler von $\pm 0.1^\circ\text{C}$ bei 80°C entspricht für $\Delta H^\ddagger = 35$ kcal/mol einem Fehler von 1.5 % in k .

Gegenüber der GC-Methode ist der Zeitfehler zwar absolut gesehen kleiner, da kontinuierlich gemessen wird und keine Proben eingesetzt bzw. entnommen werden müssen. Jedoch wurden bei der UV-Methode schnellere Kinetiken gemessen, so daß auch hier ein Fehler von 0-4 % für k -Werte von $10^{-3} - 10^{-5}\text{s}^{-1}$ realistisch wird.

Gerätefehler

Für das verwendete UV-Spektrometer (PMQ III, Fa. Zeiss) wird im Extinktionsbereich von 0.2-3.7 eine Genauigkeit von $\pm 0.03 \%$ angegeben¹³⁷⁾. Damit ergibt sich für k nur ein zusätzlicher Fehler von maximal 0.1 %.

9.4.3 DSC-Methode

Für die Genauigkeit der k-Werte spielen Temperaturfehler und Fehler bei der Flächen- und Ordinatenbestimmung eine Rolle.

Temperaturfehler

Aufgrund der Temperatureichung mit Indium und Blei läßt sich im Temperaturbereich zwischen 100 und 250°C eine Genauigkeit der Temperaturmessung von mindestens $\pm 0.4^{\circ}\text{C}$ annehmen. Bei Aktivierungsenthalpien von 35-45 kcal/mol entspricht dies einem mittleren Fehler in k von 3-6 %¹³⁶⁾.

Fehler bei der Flächen- und Ordinatenbestimmung

Bei der Flächenbestimmung durch Umzeichnen eines Peaks in Trapeze liegt der Fehler bei 1 %⁷⁰⁾. Da jedoch auch kleine Teilflächen bestimmt wurden, dürfte ein Fehler von ca. 2 % wahrscheinlicher sein. Er bewirkt einen Fehler von 2 % in k. Ordinaten, die größer als 1 cm sind, lassen sich mit einer Genauigkeit von ± 3 % bestimmen. Der Fehler geht auch hier linear in den Fehler von k ein.

10. Thermochemische Messungen

10.1 Messung der Verbrennungswärmen

Mit einem adiabatischen Kalorimeter IKA C400 (Fa. Janke & Kunkel) wurde in einer langen Reihe von Testversuchen (Verbrennung von Benzoesäure und Alkanen) nicht die erforderliche kleine Streubreite der Meßergebnisse erzielt. Es wurden Standardabweichungen von ≥ 0.05 % gefunden.

Die Ungenauigkeiten wurden durch einen zwar kleinen, doch unkontrollierbaren Wärmefluß zwischen Kalorimeter und umgebenden Wassermantel verursacht: adiabatische Bedingungen ließen sich nicht streng einhalten.

Es wurde deshalb ein isoperiboles⁷⁵⁾ Kalorimeter konstruiert.

10.1.1 Beschreibung des Kalorimeters

Das Kalorimeter ist in Abb. 10-1 schematisch dargestellt. Der Außenmantel faßt ca. 50 l Wasser. Die Manteltemperatur beträgt 25.0°C mit einer Drift von $\leq 10^{-3} \text{ K/min}$, die während des Versuchs auf $\pm 10^{-4} \text{ K/min}$ konstant bleibt. Dadurch läßt sich der Wärmefluß zwischen Kalorimeter und Außenkessel (Abkühlungskonstante⁷⁵⁾ $= 4.52 (\pm 0.05) \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$) sehr präzise mit einer der üblichen Auswertemethoden^{77, 138)} anhand des zeitlichen Temperaturverlaufs während des Versuchs erfassen und eliminieren.

Durch die große Wassermenge und die Wärmedämmung gegen die umgebende Luft (Raumtemperatur: $21 \pm 1^{\circ}\text{C}$) wird die hohe Temperaturkonstanz des Außenmantels gewährleistet. Der verbleibende Wärmefluß nach außen wird weitgehend durch die Wärmeentwicklung des Rührers und der Umlaufpumpe kompensiert. Letztere pumpt das temperierte Wasser durch einen doppelwandigen Deckel, wodurch das Kalorimetergefäß von allen Seiten mit derselben Temperatur umgeben wird.

Die wichtigsten Bauteile des Kalorimeters, der Deckel mit Teleskophalterung und Rührer, die Innenwand des Außenmantels, der Kalorimeterkessel und die Verbrennungsbombe stammen aus dem IKA-Gerät (s. 10.1).

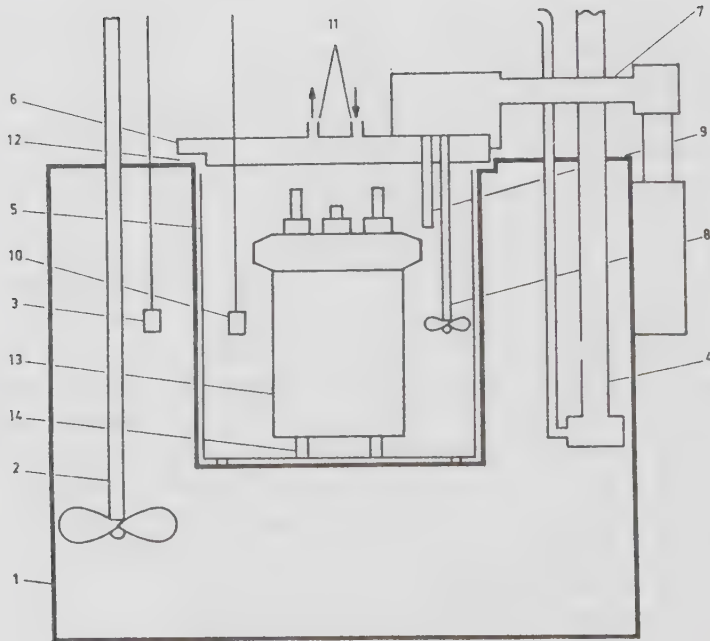


Abb. 10-1 Isoperiboles Verbrennungskalorimeter

- | | | | |
|-------|----------------------------|----|--------------------------|
| 1 | = Außenmantel | 9 | = Heizpatrone |
| 2, 8 | = Rührer | 11 | = Ein- und Auslaßstutzen |
| 3, 10 | = Temperaturfühler (Quarz) | | für umgepumptes Wasser |
| 4 | = Umlaufpumpe | 12 | = Führung für Zündkabel |
| 5 | = Kalorimeterkessel | 13 | = Verbrennungsbombe |
| 6 | = schwenkbarer Deckel | 14 | = Bombenfuß |
| 7 | = Teleskophalterung | | |

10.1.1.1 Kalorimeterkessel

Der Kalorimeterkessel ist durch eine 0.5 cm breite Luftschicht vom Außenmantel wärmeisoliert und steht auf Füßen aus schlecht wärmeleitendem Kunststoff. Innenwand des Außenkessels, Deckel und Außenwand des Kalorimeterkessels sind zur Vermeidung von Strahlungsverlusten blank poliert.

Das Wasser im Kessel wird während der Messung ständig gerührt. Mittels einer Heizpatrone (25 W) kann das Wasser auf die gewünschte Anfangstemperatur erwärmt werden. Rührer und Heizstab befinden sich an dem schwenkbaren Deckel.

10.1.1.2 Verbrennungsbombe

Die Verbrennungsbombe (Fa. Janke & Kunkel) besteht aus V2A - Stahl; ihr Volumen wurde zu 300.4 ml vermessen. Das Bombenunterteil läßt sich mit dem Deckel dicht verschrauben. An der Oberseite des Deckels befinden sich eine Buchse für das Zündkabel, ein Rückschlagventil für den Sauerstoffeinlaß und ein Gasauslaßventil für die Verbrennungsgase. Das Rückschlagventil ist so mit der am Unterteil des Deckels angeklebten Schälchenhalterung verbunden, daß der eingeleitete Sauerstoff unterhalb des Schälchens in den Bombenraum einströmt. So wird ein Wegblasen von Substanz aus dem Schälchen weitgehend verhindert.

Die Zündzuleitungen werden oberhalb des Schälchens durch einen 5 cm langen Platindraht (Durchmesser = 0.1 mm) verbunden. Ein 3 cm langer Baumwollfaden (Ackermann - Schlüsselgarn, vierfach) wird in der Mitte des Platinfadens festgeknotet und endet auf der im Verbrennungsschälchen liegenden Substanz.

10.1.1.3 Zündvorrichtung

Die Zündvorrichtung besteht aus einem Elektrolytkondensator (3200 μ F) und einem Relais, das über einen Tischrechner ge-

steuert werden kann. Die Verbindung zwischen Zündgerät und Bombe wird über 1-2 mm dicke Kupferkabel hergestellt. Der Kondensator wird auf 28 V geladen. Zur Zündung wird das Relais durch einen Rechnerimpuls geschaltet und der Kondensator entlädt sich über den Zünddraht. Dabei wird dem System elektrische Energie von 0.52 cal zugeführt. Die Zündenergie ist so bemessen, daß der Draht nicht durchschmilzt.

10.1.1.4 Rechner und Thermometer

Das Quarzthermometer (Fa. Hewlett Packard, 2804 A; Quarzfühler 18110 A) mißt während des ganzen Versuchs die Temperatur und zeigt alle 10 sec eine über diesen Zeitraum gemittelte Temperatur mit einer Ablesegenauigkeit von $\pm 10^{-4}^{\circ}\text{C}$ an. Die Temperatur wird über einen Tischrechner (Fa. Hewlett Packard, HP 9815) abgelesen. Zur visuellen Kontrolle werden jede Minute die sechs Temperaturwerte linear korreliert, daraus die Endtemperatur der jeweiligen Minute und der Temperaturanstieg berechnet und diese beiden Werte ausgedruckt.

Die Versuchsauswertung basiert jedoch auf der Korrelation aller Meßwerte in der jeweiligen Meßperiode (Vor- bzw. Nachperiode).

10.1.2 Vorbereitung der Verbrennungsexperimente

Die Substanz wurde über P_{40} im Ölpumpenvakuum getrocknet, fein zermörsert und zu einer Tablette von 13 mm Durchmesser gepreßt. Dafür wurde eine hydraulische Presse und IR-Preßwerkzeug (Fa. Perkin Elmer, Pressdruck: 7-8 t) verwendet. Das Preßwerkzeug wurde während des Pressens mit einer Ölpumpe evakuiert, um Aufpressen von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden.

Mit einem feinen Pinsel wurden lose Substanzteilchen von der Tablette entfernt. Anschließend wurde die Tablette (ca. 0.2-0.4g) in einem Platinschälchen (12.88 g) auf ± 0.002 mg eingewogen. Als Hilfssubstanz wurde soviel Paraffinöl (Fa. Merck, Uvasol) zugewogen (60 - 160 mg), daß die Tablette vollständig benetzt war.

Kontrollversuche ohne Ölzusatz lieferten Rußniederschläge an der Bombenwand oder im Schälchen oder beides. Durch zu 'heftige' Verbrennung können Substanzteilchen aus dem Schälchen geschleudert werden und so nicht mehr vollständig verbrennen; zu 'langsame' Verbrennung kann dagegen zu unvollständiger Verbrennung im Schälchen führen.

Durch Paraffinölszusatz konnten beide Effekte ausgeschlossen werden; alle Verbrennungen verliefen vollständig.

Substanz und Ölmenge waren so bemessen, daß bei der Verbrennung ein Temperatursprung von 1°C - 2°C - je nach vorhandener Substanzmenge - auftrat.

Das Platinschälchen wurde in die Halterung im Bombendeckel eingehängt und der Zündfaden wie beschrieben angebracht.

In das Bombenunterteil wurde 1.00 g destilliertes Wasser eingewogen und der Deckel aufgeschraubt.

Die Bombe wurde 15 min mit reinem Sauerstoff (Messer Griesheim, 99.995 Vol%, Verunreinigungen ($\text{in vpm: N}_2 \leq 20$, Kohlenwasserstoffe ≤ 0.5 , $\text{CO}_2 \leq 0.6$, $\text{Ar/Kr/Xe} \leq 15$) gespült. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde mit einem Präzisionsnadelventil (Fa. Nupro, Willoughby, Ohio, USA) so eingestellt, daß mindestens mit dem zehnfachen Bombenvolumen an Sauerstoff gespült wurde ($0.5\text{--}0.6 \text{ l min}^{-1}$). Anschließend wurde innerhalb von 10 min die Bombe mit der Menge Sauerstoff gefüllt, die bei 25°C 30.40 bar⁷⁷⁾ entspricht. In Kontrollversuchen nahm dabei die Wassermenge auf 0.98 g ab.

Der Kalorimeterkessel wurde mit 1878.00 g destilliertem, vorthermostatisiertem Wasser ($22.8 - 23.8^{\circ}\text{C}$, je nach erwartetem Temperatursprung) gefüllt und in den Innenkessel gestellt. Die Bombe wurde vorsichtig auf einen Fuß im Kalorimeterkessel gesetzt. Nach Anschluß der Zündkabel wurde das Kalorimetersystem mit dem Deckel verschlossen, der Rührer für den Innenkessel eingeschaltet und mit der Heizpatrone das Kalorimetersystem auf eine vorher berechnete Anfangstemperatur gebracht. Diese wurde so gewählt, daß bei Versuchsende eine Endtemperatur von etwa 25°C ($\pm 0.3^{\circ}\text{C}$) erreicht wurde.

10.1.3 Durchführung der Messungen

Blieb der Temperaturanstieg im Kalorimeterkessel über 4 min konstant (Standardabweichung $\leq 10^{-4}$ °C/min), wurde vom Rechner mit der Messung begonnen. Vor-, Haupt- und Nachperiode dauerten jeweils 12 min. Am Ende der Vorperiode wurde über den Rechner das Zündgerät angesteuert und durch Entladen des Kondensators die Substanz gezündet. Nach etwa 10 min war die Temperaturdrift wieder konstant (s. Abb. 4-1).

Aus den Linearkorrelationen für die Vor- und Nachperiode ergaben sich deren Steigungen sowie Anfangs- und Endtemperatur der Hauptperiode. Diese Werte wurden zusammen mit der Summe der 12 Meßtemperaturen der Hauptperiode ausgedruckt und außerdem auf ein Datenband abgespeichert. Nach jeder Messung wurde das Bombenwasser auf Anwesenheit von HNO_3 untersucht. Titration mit 0.1 n NaOH gegen Methylrot blieb in allen Versuchen negativ.

10.1.4 Eichung des Kalorimeters

Zur Eichung des Systems wurde Benzoesäure des 'National Bureau of Standards' (SRM 39i) verwendet. Die Eichmessungen wurden nicht unter den Zertifikatsbedingungen des NBS durchgeführt. Die Abweichungen von den Standardbedingungen wurden deshalb durch vollständige Berechnung der Korrekturterme in Lit.⁷⁷⁾ für jeden Eichversuch berücksichtigt⁷⁹⁾. Da das Gerät wegen einer kleinen Änderung des Versuchsaufbaus einmal nachgeeicht werden mußte, sind 2 Wasserwerte angegeben.

$\epsilon(\text{calor})^{\text{a)}}$ [cal/K]	$s(\text{exp})^{\text{b)}}$ [cal/K]	$s(\text{exp})^{\text{b)}}$ [%]	$n^{\text{c)}}$
2218.46	0.19	0.009	21
2220.46	0.27	0.012	7

a) Mittelwert aus n Messungen (s. Tab. 12-1 und 12-2)

b) Standardfehler des Mittelwertes

c) Anzahl der Messungen

10.1.5 Berechnung der korrigierten Temperaturerhöhung⁷⁷⁾

Die Berechnung wird beispielhaft anhand einer Verbrennung von Ethan 9 (Versuch 3, Tab. 12-10, Anhang) durchgeführt.

Zur Vereinfachung sind nicht die alle 10 sec gemessenen Werte tabelliert, sondern nur die aus der Linearkorrelation von 6 Meßwerten ermittelten Endtemperaturen der jeweiligen Minute.

t [min]	Vorperiode T [°C]	Hauptperiode T [°C]	Nachperiode T [°C]
1	22.7674	24.5876	25.0548
2	22.7732	24.9425	25.0543
3	22.7789	25.0098	25.0538
4	22.7847	25.0421	25.0535
5	22.7905	25.0504	25.0529
6	22.7963	25.0546	25.0524
7	22.8020	25.0560	25.0519
8	22.8078	25.0564	25.0514
9	22.8135	25.0564	25.0509
10	22.8192	25.0561	25.0504
11	22.8250	25.0557	25.0500
12	22.8307	25.0553	25.0494

Vorperiode: Steigung $(dT/dt)_i = 0.0058 \text{ } ^\circ\text{C/min}$

Hauptperiode: Beginn $t_i = 12 \text{ min}$

Ende $t_f = 24 \text{ min}$

Anfangstemperatur $T_i = 22.8317 \text{ } ^\circ\text{C}$

Endtemperatur $T_f = 25.0553 \text{ } ^\circ\text{C}$

Anzahl der Meßpunkte $n = 72$

Summe der Meßtemp. $T_H = \sum_{t_i}^{t_f} T = 1793.6653 \text{ } ^\circ\text{C}$

Nachperiode: Steigung $(dT/dt)_f = - 0.0005 \text{ } ^\circ\text{C/min}$

Meßintervall $\Delta t = 1/6 \text{ min}$

Manteltemperatur $T_U = 24.97 \text{ } ^\circ\text{C}$

Der korrigierte Temperatursprung ΔT_c wurde berechnet nach

$$\Delta T_c = T_f - T_i - \Delta T_{\text{korr}},$$

wobei sich das Korrekturglied ΔT_{korr} aus der Beziehung

$$\Delta T_{\text{korr}} = (dT/dt)_i \cdot (t_m - t_i) + (dT/dt)_f \cdot (t_f - t_m)$$

ergibt. Die Zeit t_m (s. Abb. 4-1) ergab sich aus

$$t_m = t_f - \left[1 / (T_f - T_i) \right] \cdot \int_{t_i}^{t_f} (T - T_i) dt$$

Das Integral $\int_{t_i}^{t_f} (T - T_i) dt$ ergab sich aus $\left(\sum_{t_i}^{t_f} T - n \cdot T_i \right) \Delta t$

($\Delta t = 10$ sec), da das Quarzthermometer ein integrales Meßverfahren verwendet.

Einsetzen der oben angegebenen Werte ergab

$$\begin{aligned} t_m &= 12.7733 \text{ min} \\ \Delta T_{\text{korr}} &= -0.00104^\circ \text{C} \\ \Delta T_c &= 2.2246^\circ \text{C} \end{aligned}$$

10.1.6 Meßergebnisse

Tab. 10-1 Ergebnisse aller Verbrennungsexperimente

Verb.	$\Delta H_c^{\circ a)}$ [kcal/mol]	$s(\text{exp})^b)$	$s(\text{exp})^b)$ [%]	n
<u>1</u>	- 3671.3	0.6	0.017	9
<u>4</u> D,L	- 4287.1	0.3	0.007	6
<u>5</u> meso/D,L	- 4613.2	1.2	0.025	10
<u>6</u>	- 4312.1	0.3	0.007	11
<u>7</u> meso/D,L	- 4620.3	0.8	0.018	12
<u>8</u>	- 4944.0	1.5	0.029	11
<u>9</u>	- 5555.2	0.5	0.010	10
<u>10</u>	- 2435.0	0.7	0.030	5
<u>24</u> meso	- 3080.4	0.3	0.011	6
Paraffinöl	-10975.1 ^{c)}	1.9 ^{d)}	0.017	15

Fußnoten s. nächste Seite

- a) Mittelwert aus n Messungen c) Δu_c^0 [cal/g]
 b) Standardfehler des Mittelwertes d) $s(\text{exp})$ [cal/g]

Tab. 10-1 faßt die Resultate aller Verbrennungsexperimente zusammen. Die ausführlichen Ergebnisse der Einzelmessungen befinden sich im Anhang.

Um für die Berechnung der Mittelwerte einen ausreißerfreien Datensatz zur Verfügung zu haben, wurde ein Nalimovtest⁶²⁾ durchgeführt. Dabei wurden r-Werte⁶²⁾ für eine statistische Sicherheit von 95 % verwendet.

10.1.7 Hilfsgrößen

Zur Berechnung der Auftriebskorrektur der Probenmassen, zur Berechnung des isothermen Bombenprozesses (25°C) und der Verbrennungsenergie für alle Komponenten in ihren Standardzuständen nach den bekannten Verfahren^{77, 79)} wurden die in Tab. 10-2 angegebenen Hilfsgrößen verwendet.

Tab. 10-2 Hilfsgrößen für die Auswertung der Verbrennungsexperimente

Substanz (elementare Zusammensetzung)	d [g cm ⁻³]	$(\partial V / \partial T)_p \cdot 10^6$ [l K ⁻¹]	c_p [cal K ⁻¹]	Δu_c [cal g ⁻¹]
Benzoesäure	1.32 ⁷⁸⁾	0.01	0.287 ¹⁴¹⁾	- 6312.77 ^{b)}
Baumwolle ¹⁴⁰⁾	1.50 ⁷⁷⁾	1.00 ⁷⁷⁾	0.400 ⁷⁷⁾	- 4050 ¹⁴²⁾
(C ₁ H _{1.774} O _{0.887}) Paraffinöl	0.88 ⁷⁷⁾	1.00 ⁷⁷⁾	0.200 ¹³⁹⁾	-10975.1 ^{c)} ± 1.9
(C ₁ H _{1.940}) ^{a)}				
Platin	21.45 ¹³⁹⁾	0.01	0.033 ¹³⁹⁾	-
Quarz	2.65 ¹³⁹⁾	0.01	0.250	-

a) Elementaranalyse C 86.28 %, H 13.99 %

b) Lit.⁷⁸⁾ umgerechnet auf Standardbedingungen

c) s. Tab. 12-3

$\partial V/\partial T$ wurde für alle Festsubstanzen zu $0.01 \cdot 10^{-6}$ l/K abgeschätzt. Die Dichten (s. 10.1.7.2) und die c_p -Werte (s. 10.1.7.1) wurden experimentell bestimmt.

Weiterhin wurden folgende Größen verwendet: $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$; ΔH_f° von $\text{CO}_2(\text{g})$ und $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -94.051$ bzw. $-68.315 \text{ kcal/mol}^{143)}$; Atomgewichte (IUPAC 1971) $\text{C} = 12.001$, $\text{H} = 1.0079$.

Enthalpieänderungen durch Mischen der Ausgangsmaterialien in der Bombe wurden vernachlässigt.

10.1.7.1 Bestimmung der Wärmekapazitäten (c_p)

Die Messungen wurden an einem Differenz-Leistung - Scanning-Kalorimeter durchgeführt.

Ein leeres Aluminiumpfännchen (ca. 25 mg, Fa. Perkin Elmer) wurde zusammen mit einer Referenz mit einer Heizrate von $20^\circ\text{C min}^{-1}$ aufgeheizt. Die Differenz der zugeführten Wärme wurde mit einem Schreiber aufgezeichnet.

Anschließend wurde dasselbe Pfännchen mit 3-12 mg Substanz gefüllt und gegen dieselbe Referenz gemessen. Die Differenz der beiden Meßgeraden ergab die Wärmekapazität für die jeweilige Temperatur.

Tab. 10-3 Bestimmung des Eichfaktors des Kalorimeters (f)

$T [^\circ\text{C}]$	$c_p [\text{cm K}^{-1} \text{ g}^{-1}]$	$c_p [\text{cal K}^{-1} \text{ g}^{-1}]^a)$	$f \cdot 10^4 [\text{cal cm}^{-1}]$
37.0	8.90	0.19109	6.591
47.0	9.10	0.19574	6.603
57.0	9.30	0.20017	6.607
67.0	9.50	0.20436	6.604
77.0	9.70	0.20834	6.593

a) s. Lit.¹³⁵⁾

$$\bar{f} = 6.600 (\pm 0.007) \cdot 10^{-4} \text{ cal cm}^{-1}$$

Die Messungen wurden im Temperaturbereich zwischen 15 und 100°C durchgeführt.

Die Eichung erfolgte über die Wärmekapazität von Saphir (30.70 mg)¹³⁵⁾ zwischen 35°C und 80°C ebenfalls mit einer Heizrate von 20°C min⁻¹ (s. Tab. 10-3).

Der Eichfaktor betrug im ganzen Bereich $\bar{f} = 6.600 (\pm 0.007)$
10⁻⁴ cal cm⁻¹

Die Meßergebnisse sind in Tab. 10-4 zusammengestellt.

Tab. 10-4 Bestimmung der Wärmekapazitäten

Ethan	m [mg]	c_p [cm °C ⁻¹]		c_p [cal °C ⁻¹ g ⁻¹]		c_p [cal °C ⁻¹ mol ⁻¹]	
		25°C	100°C	25°C	100°C	25°C	100°C
<u>1</u>	5.625	3.08	3.80	0.361	0.446	126.7	156.3
<u>2</u>	10.290	5.68	7.20	0.364	0.462	137.9	174.9
<u>3</u>	12.125	6.65	8.40	0.362	0.457	147.2	185.9
<u>4</u>	12.015	6.83	8.53	0.375	0.469	152.6	190.6
<u>5</u>	5.325	3.03	3.70 ^{a)}	0.376	0.459 ^{a)}	163.3	199.4 ^{a)}
<u>6</u>	2.720	1.52	2.10	0.371	0.510	151.0	207.2
<u>7</u>	7.290	3.75	4.85	0.340	0.439	147.6	190.9
<u>8</u>	7.055	4.00	4.90	0.374	0.458	173.2	212.1
<u>9</u>	9.040	5.08	6.50 ^{b)}	0.371	0.475 ^{b)}	182.0	232.9 ^{b)}
<u>10</u>	9.825	4.80	5.55 ^{c)}	0.322	0.373 ^{c)}	76.9	88.9 ^{c)}
<u>24</u> ^{d)}	11.895	6.70	-	0.377	-	104.8	-

a) 96°C

b) 97°C

c) 54°C

d) $f = 6.694 \cdot 10^{-4}$ cal cm⁻¹

10.1.7.2 Bestimmung der Dichten

Die Dichten der Ethane wurden über die Schwebemethode bestimmt. Dazu wurden einige Kriställchen des jeweiligen Ethans in ein Rohr mit dest. Wasser gegeben, das auf 25°C thermostatisiert war. Zur besseren Benetzung der Kristalle wurde ein Tropfen Emulgator (Spülmittel) zugesetzt. Die Dichte des Wassers wurde durch Zusatz von Methanol (für Dichten $d < 1$) bzw. gesättigter Kochsalzlösung (für Dichten $d > 1$) so lange verändert, bis die Kristalle im Rohr zu schweben begannen. Blieb die Schwebehöhe während einer Minute konstant, so wurde die Dichte der Flüssigkeit mit einem Aerometer (Fa. Amarell, $d = 0.880-0.940/0.940-1.000/1.000-1.060$) bestimmt.

Tab. 10-5 Dichten der Ethane 1 - 9 und 24

Ethan	$d \text{ [g/cm}^3\text{]}$	Ethan	$d \text{ [g/cm}^3\text{]}$
<u>1</u>	1.05	<u>6</u>	1.05
<u>2</u> meso/D,L	0.91	<u>7</u> meso/D,L	0.93
<u>3</u> meso/D,L	0.98	<u>8</u>	1.00
<u>4</u> D,L	0.91	<u>9</u>	0.97
<u>5</u> meso/D,L	0.95	<u>24</u> meso	1.06 ^{a)}

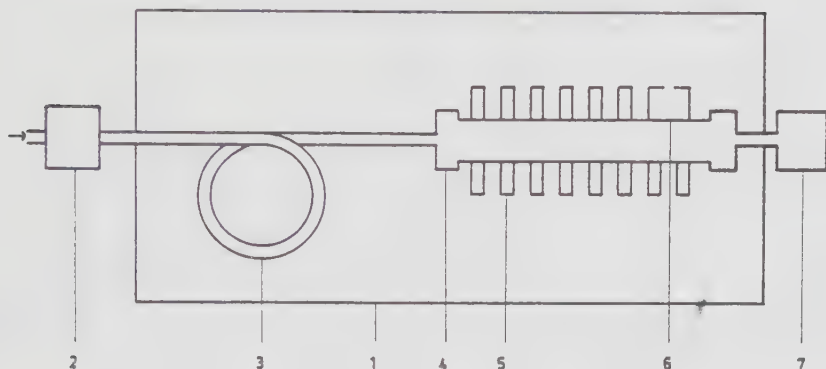
a) s. Lit.¹⁰⁰⁾

10.2 Bestimmung von Sublimationsenthalpien nach der Überführungsmethode

10.2.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 10-2 schematisch dargestellt. Die Substanz befindet sich in einer 9.0 cm langen und 1.2 cm dicken Messingsäule, die zur besseren Wärmeübertragung (Luft/Metall) im Abstand von 0.5 cm Rippen mit 3 cm Durchmesser besitzt.

Abb. 10-2 Apparat zur Sublimationsenthalpiemessung



- | | |
|---------------------------------|----------------------------|
| 1 = Ofen des Gaschromatographen | 5 = Rippen |
| 2 = Strömungsregler | 6 = Ansatz für Temperatur- |
| 3 = leere Stahlsäule | meßfühler |
| 4 = Messingsäule | 7 = FID |

Am hinteren Ende der Säule ist ein Ansatz zum Einführen des Temperaturmeßfühlers angebracht.

Als Trägergas dient Stickstoff. Die Strömungsgeschwindigkeit wird durch einen Strömungsregler konstant gehalten. Eine der Messingsäule vorgeschaltete, 1 m lange, leere Stahlsäule ($d = 2$ mm) soll das Einthermostatisieren des Trägergases auf Ofentemperatur gewährleisten.

Die Verbindung zwischen Messingsäule und FID wird durch ein 3 cm langes Stück Stahlrohr ($d = 2$ mm) hergestellt.

Der verwendete Gaschromatograph (F22, Fa. Perkin Elmer) ist ein Zwei-Säulen-Gerät. Im zweiten Gasstrom befindet sich dieselbe Anordnung wie in Abb. 10-2, allerdings mit leerer Messingsäule. Die beiden FID sind auf Kompensation geschaltet, um eine mögliche Nullliniendrift zu eliminieren.

Die Temperatur an der Substanzsäule wird mit einem Quarzthermometer (s. 10.1.1.4) gemessen. Temperatur und kompensiertes FID-Signal werden über einen Rechner (HP 9835, Fa. Hewlett

Packard) abgelesen. Zur optischen Kontrolle wird das Meßsignal auch mit einem Schreiber aufgezeichnet.

10.2.2 Probenbereitung und Messung

100 - 200 mg der umkristallisierten Substanz wurden fein zermörsert und im Vakuum ca. 10°C unterhalb des Schmelzpunktes getrocknet. Anschließend wurden 700 - 800 mg getrocknete Glasperlen ($d = 0.17 - 0.18 \text{ mm}$) zugemischt. Dieses Gemisch wurde locker in die Messingsäule eingefüllt und die beiden Säulenden mit Glaswolle verstopft. In Richtung FID wurde die Säule zusätzlich mit einer Metallfritte verschlossen, um vom Gasstrom eventuell mitgeführte Substanzpartikel zurückzuhalten. Nach Einbau der Säule in den Gaschromatographen wurde die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases an Säule und Vergleichssäule auf den gleichen Wert eingestellt. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde mit einem Seifenblasenströmungsmesser am Ende der Säule gemessen.

Der Ofen wurde mit einer Heizrate von $0.4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ aufgeheizt (Temperaturprogramm, Fa. Perkin Elmer) und im Abstand von 0.05°C Temperatur und FID-Signal über den Rechner abgelesen und abgespeichert.

Für jede Substanz wurde die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases variiert.

10.2.3 Auswertung und Meßergebnisse

Die abgespeicherten Meßdaten wurden nach Guggenheim¹⁴⁴⁾ in $1/T$ -Intervallen von $\Delta(1/T) = 3.4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ über die Beziehung⁸⁷⁾

$$\ln [x\{1/T\} - x\{1/T + \Delta(1/T)\}] = C - \Delta H_{\text{sub}}/R \cdot 1/T^a)$$

ausgewertet. Ausreißer wurden mittels Nalimov-Test⁶²⁾ (95 % statistische Sicherheit) eliminiert.

Die Meßergebnisse sind in Tab. 10-6 aufgeführt.

a) x ist die Höhe des Meßsignals bei der jeweiligen Temperatur und C eine Konstante.

Tab. 10-6 Ergebnisse der Sublimationsenthalpiemessungen

Verbindung	T-Bereich [°C]	v [ml/min] ^{a)}	ΔH_{sub} [kcal/mol]	$\overline{\Delta H_{\text{sub}}} \pm s^b)$
Dibenzyl	0 - 45	20	21.8	
		30	21.9	21.8 ± 0.1
		40	21.7	
Dicumyl (Ethan <u>10</u>)	20 - 75	6	22.8	
		10	22.9	
		12	23.4	23.1 ± 0.2
		15	23.5	
		20	22.7	
trans-Stilben	20 - 65	20	27.0	
		20	25.5	
		20	28.6	
		25	26.2	
		30	24.9	
		30	23.8	26.2 ± 0.5
		30	28.8	
		30	26.6	
		35	25.0	
Triphenylmethan	30 - 75	40	25.5	
		15	28.5	
		20	25.5	
		20	26.9	
		25	27.1	27.2 ± 0.4
		30	27.4	
1,3,5-Triphenylbenzol	85 - 135	30	27.5	
		6	29.5	
		8	30.6	29.8 ± 0.4
		9	28.9	
		12	30.2	

Tab. 10-6 Fortsetzung

p,p'-Di-tert.butyl- dicumyl (Ethan <u>1</u>)	80 -130	6	30.8
		6	30.7
		10	29.6 30.1±0.6
		10	28.1
		20	31.1

a) Strömungsgeschwindigkeit des Trärgases

b) Mittelwert von ΔH_{sub} und Standardfehler des Mittelwertes10.3 Bestimmung der Schmelzenthalpien der Diphenylethane 1 - 9

Die Schmelzenthalpien wurden mit einem Differenz-Leistung-Scanning-Kalorimeter bestimmt. Dazu wurden 3 - 10 mg der Proben in einem Aluminiumpfännchen eingewogen und ein Deckel aufgepreßt. Als Referenz diente ein leeres Aluminiumpfännchen. Von jedem Ethan wurden 2 Proben gemessen. Die Heizrate betrug 20°C/min.

Für Proben, bei denen beim Schmelzpunkt schon Zersetzung eintritt, wurde mit einer Rate von 40°C/min aufgeheizt.

Die Schmelzwärme wurde von einem Schreiber als Peak aufgezeichnet. Die Peakfläche F wurde mit einem Planimeter bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 10-8 aufgeführt.

Die Flächen wurden über die Schmelzwärme von Indium ($\Delta h_m = 6.80 \text{ cal/g}^{135}$) geeicht (s. Tab. 10-7). Für die beiden benutzten Heizraten wurde ein Eichfaktor f bestimmt. Die molare Schmelzenthalpie ΔH_m errechnet sich damit zu

$$\Delta H_m = f \cdot F \cdot M/m$$

m = Einwaage, M = Molekulargewicht

Tab. 10-7 Flächeneichung zur Messung von Schmelzenthalpien
(Eichfaktor f)

m_{In} [mg] ^{a)}	Heizrate [°C/min]	F [F.E.] ^{b)}	f [mcal/F.E.]	$\bar{f}$ [mcal/F.E.] ^{c)}
5.195	20	2.33	15.14	15.25
5.195	20	2.30	15.35	
5.195	40	2.44	14.50	14.58
5.195	40	2.41	14.66	

a) Einwaage (Indium) b) Fläche unter dem Meßsignal c) Mittelwert von f

Tab. 10-8 Bestimmung der Schmelzenthalpien (ΔH_m) der Diphenyl-
ethane 1 - 9

Ethan	m [mg] ^{a)}	Heizrate [°C/min]	F [F.E.] ^{b)}	ΔH_m [kcal/mol]	$\overline{\Delta H_m}$ [kcal/mol] ^{c)}
<u>1</u>	2.895	20	5.66	10.46	10.5
	4.260	20	8.36	10.50	
<u>2</u>	1.110	10	1.76	9.34 ^{d)}	9.2
	1.114	10	1.77	9.11 ^{d)}	
<u>3</u>	7.115	20	12.98	11.31	11.4
	9.675	20	17.94	11.51	
	8.235	20	15.10	11.36	
<u>4</u>	6.045	40	10.30	9.84	10.1
	6.670	40	11.61	10.32	
<u>5</u>	5.765	20	7.82	9.00	9.0
	7.425	20	10.08	9.00	
<u>6</u>	6.960	20	8.02	7.14	7.1
	6.945	20	7.89	7.04	
<u>7</u>	9.680	20	11.82	8.10	8.2
	9.720	20	12.16	8.22	
<u>8</u>	4.055	40	5.82	9.69	9.7
	6.025	40	8.68	9.71	
<u>9</u>	6.190	40	8.33	10.18	10.3
	6.540	20	8.59	10.40	

a) Einwaage

b) Fläche unter dem Meßsignal

c) Mittelwert von ΔH_m d) $f = 15.58 \text{ mcal/F.E.}$

11. EFF-Rechnungen

Die EFF-Berechnungen wurden mit den beiden Kraftfeldern Allinger(71)¹⁰²⁾ und MM2²⁵⁾ (Rechenprogramm STRAIN 65 bzw. STRAIN 83^{103, 148)}) durchgeführt.

11.1 Berechnung mit dem Allinger(71)-Kraftfeld¹⁰²⁾

Das Allinger(71)-Kraftfeld war ergänzt mit den Phenylparametern SET B bzw. SET C von Andose und Mislow¹⁰³⁾. Als Basiswerte für aliphatische C-Atome wurden die von DeTar verwendet^{102b)}.

Die Struktur minimaler Energie wurde über das 'pattern search'-Verfahren^{103, 150)} ermittelt, wobei die Energieminimierung abgebrochen wurde, wenn die Energieabnahme zwischen zwei Iterationsschritten weniger als 0.0001 kcal betrug.

Als Input-Struktur wurde bei allen Verbindungen das anti-Konformere mit C₁-Symmetrie gewählt. Auch bei unverzweigten, aliphatischen Seitenketten wurde die anti-Konformation eingegeben.

Aus den erhaltenen relativen Energien wurden die Bildungswärmen durch Addition der Basiswerte erhalten. Die Arbeitsweise ist ausführlich von Winiker¹⁰⁷⁾ beschrieben.

11.2 Berechnungen mit dem MM2-Kraftfeld²⁵⁾

Bei den Berechnungen mit dem MM2-Kraftfeld¹⁴⁹⁾ wurden Phenylparameter von Beckhaus verwendet¹⁵⁾. Zu den so erhaltenen Bildungsenthalpien wurde für jede nicht endständige C-C-Bindung mit unbehinderter Rotation ($E_{\text{Rot}} < 7$ kcal/mol) 0.36 kcal/mol addiert²⁵⁾. Bei den Bindungen, für die E_{Rot} nicht berechnet war (s. 5.4), und die kein quartäres C-Atom beinhalten, wurde ebenfalls dieser Betrag addiert.

Als Input-Strukturen dienten hier die aus den Berechnungen mit dem Allinger(71)-Kraftfeld erhaltenen Strukturen.

C

ANHANG

12.1 Bezeichnung der Enthalpiegrößen

		Beispiel
Großbuchstaben:	molare Größen [kcal/mol]	ΔH_f
Kleinbuchstaben:	spezifische Größen [cal/g]	Δh_f
Index 0 :	bezogen auf den stabilsten Zustand einer Substanz unter Standardbedingungen (25°C, 1 at)	ΔH_f^0
Index $^0(g)$:	bezogen auf den Gaszustand einer Substanz unter Standardbedingungen	$\Delta H_f^0(g)$
Index c :	Verbrennungs-	ΔH_c
" f :	Bildungs-	ΔH_f
" v :	Verdampfungs-	ΔH_v
" m :	Schmelz-	ΔH_m
" sub :	Sublimations-	ΔH_{sub}
" s :	Spannungs-	ΔH_s

12.2 Tabellen zu den Verbrennungsexperimenten

In den folgenden Tabellen sind sämtliche Daten der Verbrennungsexperimente zusammengefaßt.

Tab. 12-1 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters $\epsilon(\text{calor})$

Messung	1	2	3	4	5	6	7
m (Subst.) [g]	0.73564	0.72373	0.75335	0.76130	0.72830	0.67476	0.73048
m (Faden) [g]	0.00075	0.00088	0.00116	0.00072	0.00087	0.00122	0.00084
ΔT_c [K] a)	2.09326	2.06043	2.14588	2.16691	2.07198	1.92107	2.07944
$\epsilon(\text{cont})(-\Delta T_c)$ [cal] b)	7.82	8.19	8.89	8.08	7.72	7.10	7.71
$\Delta E(\text{korr.})$ [cal] c)	3.60	3.54	3.70	3.74	3.56	3.27	3.57
$-m\Delta u_c(\text{Faden})$ [cal]	2.92	3.57	4.70	2.92	3.53	4.94	3.40
$\epsilon(\text{calor})$ [cal K ⁻¹]	2218.10	2217.36	2216.60	2217.50	2218.90	2218.10	2217.50

a), b), c) s.S. 198

Tab. 12-1 Fortsetzung

Messung	8	9	10	11	12	13	14
m (Subst.) [g]	0.70786	0.73364	0.72281	0.73004	0.71714	0.66457	0.70043
m (Faden) [g]	0.00118	0.00106	0.00107	0.00135	0.00086	0.00114	0.00152
ΔT_c [K] a)	2.01372	2.08944	2.05707	2.07817	2.03951	1.89162	1.99298
$\epsilon(\text{cont})(-\Delta T_c) [\text{cal}]^{b)}$	7.49	7.78	7.64	7.72	7.04	6.95	7.40
$\Delta E(\text{korr.}) [\text{cal}]^c)$	3.45	3.59	3.53	3.57	3.50	3.22	3.41
$-m\Delta u_c(\text{Faden}) [\text{cal}]$	3.45	4.30	4.34	5.47	3.49	4.62	6.16
$\epsilon(\text{calor}) [\text{cal K}^{-1}]$	2219.70	2218.50	2218.00	2218.50	2219.69	2218.57	2219.95

a), b), c) s.S. 198

Tab. 12-1 Fortsetzung

Messung	15	16	17	18	19	20	21
m (Subst.) [g]	0.72951	0.42406	0.36892	0.41966 ^{d)}	0.38935 ^{d)}	0.42325 ^{d)}	0.36567 ^{d)}
m (Faden) [g]	0.00127	0.00110	0.00116	0.00128	0.00078	0.00084	0.00057
ΔT_c [K] ^{a)}	2.07702	1.20771	1.05129	1.19488	1.10758	1.20466	1.04009
$\epsilon(\text{cont})(-\Delta T_c)$ [cal] ^{b)}	7.71	4.38	3.82	5.47	5.12	5.71	4.74
$\Delta E(\text{korr.})$ [cal] ^{c)}	3.57	1.98	1.70	1.96	1.81	1.97	1.69
$-m\Delta u_c$ (Faden) [cal]	5.15	4.46	4.70	5.19	3.16	3.40	2.31
$\epsilon(\text{calor})$ [cal K ⁻¹]	2217.96	2218.70	2218.30	2219.00	2219.50	2218.10	2219.20

a), b), c), d) s.S. 198

 $\bar{\epsilon}(\text{calor}) = 2218.46 \pm 0.19 \text{ cal K}^{-1}$

Tab. 12-2 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters $\epsilon(\text{calor})$

Messung	1	2	3	4	5	6	7
$m(\text{Subst.}) [\text{g}]$	0.689273	0.659561	0.657854	0.679314	0.657062	0.650976	0.687778
$m(\text{Faden}) [\text{g}]$	0.000977	0.000862	0.000810	0.000872	0.001030	0.001127	0.001101
$\Delta T_c [\text{K}]^a)$	1.95943	1.87461	1.87062	1.93141	1.86776	1.85195	1.95662
$\epsilon(\text{cont})(-\Delta T_c) [\text{cal}]^b)$	7.26	6.91	6.90	7.14	6.88	6.78	7.24
$\Delta E(\text{kor.}) [\text{cal}]^c)$	3.35	3.19	3.18	3.30	3.18	3.15	3.34
$-m\Delta u_c(\text{Faden}) [\text{cal}]$	3.96	3.49	3.28	3.53	4.17	4.56	4.46
$\epsilon(\text{calor}) [\text{cal K}^{-1}]$	2220.95	2221.23	2220.10	2220.43	2221.30	2219.61	2219.58

a), b), c) s.S. 198

 $\bar{\epsilon}(\text{calor}) = 2220.46 \pm 0.27 \text{ cal K}^{-1}$

Tab. 12-3 Verbrennungsdaten für Paraffinöl

Messung	1	2	3	4	5	6
m (Subst.) [g]	0.468793	0.450971	0.398687	0.449163	0.517150	0.355397
m (Faden) [g]	0.001001	0.000977	0.000885	0.001001	0.000981	0.000760
ΔT_c [K] ^{a)}	2.31654	2.22706	1.97101	2.22101	2.55696	1.75593
$\epsilon(\text{calor})(\Delta T_c)$ [cal]	5143.78	4945.10	4376.54	4931.66	5677.62	3898.97
$\epsilon(\text{cont})(-\Delta T_c)$ [cal] ^{b)}	8.26	8.11	7.00	8.01	9.41	6.19
$\Delta E(\text{korr.})$ [cal] ^{c)}	1.52	1.41	1.21	1.44	1.71	1.09
$-m\Delta u_c$ (Faden) [cal]	4.05	3.96	3.58	4.05	3.97	3.08
Δu_c^0 (Subst.) [cal g ⁻¹]	-10977.0	-10970.4	-10981.6	-10984.1	-10984.9	-10974.9

a), b), c), s.S. 198

Tab. 12-3 Fortsetzung

Messung	7	8	9	10	11	12
m (Subst.) [g]	0.580943	0.377283	0.392243	0.404021	0.488718	0.383737
m (Faden) [g]	0.000736	0.000992	0.000781	0.000742	0.000856	0.000827
ΔT_c [K] ^{a)}	2.86816	1.86667	1.93811	1.99451	2.41231	1.89491
$\varepsilon(\text{calor})(\Delta T_c)$ [cal]	6368.64	4144.86	4303.50	4428.73	5356.44	4207.57
$\varepsilon(\text{cont})(-\Delta T_c)$ [cal] ^{b)}	10.85	6.56	6.89	7.06	8.80	6.72
$\Delta E(\text{korr.})$ [cal] ^{c)}	1.97	1.17	1.23	1.27	1.59	1.20
-m Δu_c (Faden) [cal]	2.98	4.02	3.16	3.01	3.47	3.35
Δu_c^0 (Subst.) [cal g ⁻¹]	-10971.8	-10988.3	-10976.5	-10967.2	-10966.8	-10969.0

a), b), c), s.S. 198

Tab. 12-3 Fortsetzung

Messung	13	14	15
m (Subst.) [g]	0.426845	0.484672	0.323182
m (Faden) [g]	0.000913	0.000830	0.000856
ΔT_c [K] ^{a)}	2.10725	2.39508	1.59617
$\epsilon(\text{calor})(\Delta T_c)$ [cal]	4679.06	5318.17	3544.24
$\epsilon(\text{cont})(-\Delta T_c)$ [cal] ^{b)}	7.58	8.65	5.47
$\Delta E(\text{korr.})$ [cal] ^{c)}	1.36	1.58	0.98
$-m\Delta u_c$ (Faden) [cal]	3.70	3.36	3.47
Δu_c^0 (Subst.) [cal g ⁻¹]	-10966.7	-10979.3	-10968.3

a), b), c), s.S. 198

$$\overline{\Delta u_c^0} = -10975.1 \pm 1.9 \text{ cal g}^{-1}$$

Tab. 12-4 Verbrennungsdaten für Ethan 1

Messung	1	2	3	4	5	6
m (Subst.) [g]	0.344352	0.376695	0.355403	0.346534	0.353702	0.302562 ^{e)}
m (Öl) [g]	0.113619	0.090350	0.172410	0.096548	0.124202	0.119913
m (Faden) [g]	0.001141	0.001901	0.001221	0.001041	0.001311	0.001082
ΔT_c [K] ^{a)}	2.18525	2.22298	2.52807	2.11123	2.28112	2.01627
$\varepsilon(\text{calor}) \Delta T_c$ [cal]	4847.90	4931.59	5608.42	4683.68	5060.58	4477.05
$\varepsilon(\text{cont}) (-\Delta T_c)$ [cal] ^{b)}	8.05	8.21	9.54	7.73	8.47	7.23
$\Delta E(\text{korr.})$ [cal] ^{c)}	1.84	1.91	2.13	1.79	1.93	1.66
$-m\Delta u_c$ (Öl) [cal]	1246.98	991.60	1892.22	1059.62	1363.13	1316.06
$-m\Delta u_c$ (Faden) [cal]	4.62	4.42	4.94	4.21	5.31	4.38
Δu_c^0 (Subst.) [cal g ⁻¹]	-10460.2	-10463.0	-10461.8	-10461.5	-10455.6	-10449.6
ΔH_c^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-3672.60	-3673.57	-3673.14	-3673.05	-3671.00	-3668.89
ΔH_f^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-70.71	-69.74	-70.17	-70.26	-72.32	-74.42

a), b), c), e) s.S. 198

Tab. 12-4 Fortsetzung

Messung	7	8	9
m (Subst.) [g]	0.289045 ^{e)}	0.316544 ^{e)}	0.336704
m (Öl) [g]	0.161473	0.121159	0.093384
m (Faden) [g]	0.000982	0.001012	0.001181
ΔT_c [K] ^{a)}	2.15813	2.08774	2.04863
$\varepsilon(\text{calor}) \Delta T_c$ [cal]	4792.03	4635.75	4544.80
$\varepsilon(\text{cont}) (-\Delta T_c) [\text{cal}]^b)$	7.86	7.59	7.49
$\Delta E(\text{korr.}) [\text{cal}]^c)$	1.75	1.73	1.73
$-m \Delta u_c$ (Öl) [cal]	1772.18	1329.73	1024.90
$-m \Delta u_c$ (Faden) [cal]	3.98	4.10	4.78
Δu_c^0 (Subst.) [cal g ⁻¹]	-10453.2	-10448.0	-10455.4
Δh_c^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-3670.15	-3668.34	-3670.90
Δh_f^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-73.16	-74.97	-72.41

a), b), c), e) s.S.198

$$\frac{\Delta h_c^0}{\Delta h_c^0} = -3671.29 \pm 0.64 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta h_f^0}{\Delta h_f^0} = -72.02 \pm 0.64 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Tab. 12-5 Verbrennungsdaten für Ethan ^{4e)}

Messung	1	2	3	4	5	6
m (Subst.) [g]	0.205768	0.227398	0.217782	0.213876	0.202470	0.212995
m (Öl) [g]	0.092794	0.104223	0.090785	0.060574	0.068106	0.095513
m (Faden) [g]	0.000986	0.000921	0.000975	0.000988	0.000952	0.001067
ΔT_c [K] ^{a)}	1.43401	1.59280	1.48120	1.31384	1.29664	1.48216
ϵ (calor) ΔT_c [cal]	3184.17	3536.76	3288.94	2917.32	2879.14	3291.08
ϵ (cont) $(-\Delta T_c)$ [cal] ^{b)}	5.15	5.65	5.31	4.66	4.59	5.28
ΔE (korr.) [cal] ^{c)}	1.09	1.22	1.13	1.02	0.99	1.13
$-m\Delta u_c$ (Öl) [cal]	1018.43	1143.86	996.37	664.81	747.47	1048.26
$-m\Delta u_c$ (Faden) [cal]	3.99	3.73	3.95	4.00	3.85	4.32
Δu_c^0 (Subst.) [cal g ⁻¹]	-10523.0	-10523.7	-10525.5	-10527.8	-10524.5	-10526.7
ΔH_c^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-4286.17	-4286.47	-4287.21	-4288.13	-4286.78	-4287.67
ΔH_f^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-106.61	-106.31	-105.57	-104.65	-106.00	-105.11

a), b), c), e) s.S.198

$$\overline{\Delta H_c^0} = -4287.07 \pm 0.30 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\overline{\Delta H_f^0} = -105.71 \pm 0.30 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Tab. 12-6 Verbrennungsdaten für Ethan ^{e)}

Messung	1	2	3	4	5	6
m (Subst.) [g]	0.174512	0.179383	0.169925	0.177292	0.157916	0.211822
m (Öl) [g]	0.065663	0.074915	0.059714	0.075147	0.056399	0.063233
m (Faden) [g]	0.001016	0.000829	0.001001	0.001012	0.001066	0.001128
ΔT_c [K] ^{a)}	1.15692	1.22672	1.10620	1.21853	1.03301	1.32439
$\varepsilon(\text{calor}) \Delta T_c$ [cal]	2568.89	2723.89	2456.28	2705.69	2293.77	2940.75
$\varepsilon(\text{cont}) (-\Delta T_c)$ [cal] ^{b)}	4.07	4.34	3.89	4.29	3.62	4.68
$\Delta E(\text{korr.})$ [cal] ^{c)}	0.86	0.91	0.82	0.90	0.76	1.01
$-m \Delta u_c$ (Öl) [cal]	720.66	822.20	655.37	824.74	618.98	693.99
$-m \Delta u_c$ (Faden) [cal]	4.11	3.36	4.05	4.10	4.32	4.57
Δu_c^0 (Subst.) [cal g ⁻¹]	-10582.7	-10598.8	-10589.4	-10602.4	-10593.1	-10600.1
ΔH_c^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-4607.93	-4614.91	-4610.85	-4616.50	-4617.42	-4615.50
ΔH_f^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-109.58	-102.60	-106.66	-101.01	-105.09	-102.01

a), b), c), e) s.S.198

Tab. 12-6 Fortsetzung e)

Messung	7	8	9	10
m (Subst.) [g]	0.207177	0.166690	0.253854	0.163102
m (öl) [g]	0.065455	0.072072	0.065161	0.098007
m (Faden) [g]	0.001122	0.001172	0.001172	0.001272
ΔT_c [K] ^{a)}	1.31364	1.15319	1.53255	1.26309
$\epsilon(\text{calor}) \Delta T_c$ [cal]	2916.89	2560.62	3402.96	2804.64
$\epsilon(\text{cont}) (-\Delta T_c)$ [cal] ^{b)}	4.67	4.07	5.53	4.49
$\Delta E(\text{korr.})$ [cal] ^{c)}	0.99	0.85	1.19	0.92
$-m \Delta u_c$ (öl) [cal]	718.37	791.00	715.14	1075.63
$-m \Delta u_c$ (Faden) [cal]	4.54	4.75	4.75	5.15
Δu_c^0 (Subst.) [cal g ⁻¹]	-10605.0	-10604.0	-10584.4	-10587.9
ΔH_c^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-4617.63	-4617.16	-4608.64	-4610.19
ΔH_f^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-99.88	-100.35	-108.87	-107.31

a), b), c), e) s.S. 198

$$\overline{\Delta H_c^0} = -4613.17 \pm 1.15 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\overline{\Delta H_f^0} = -104.34 \pm 1.15 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Tab. 12-7 Verbrennungsdaten für Ethan $\underline{6}$

Messung	1	2	3	4	5	6
m (Subst.) [g]	0.336386	0.341952	0.330646	0.328013	0.348433	0.313514 ^{e)}
m (öl) [g]	0.103466	0.105178	0.126620	0.110696	0.135035	0.186717
m (Faden) [g]	0.001261	0.001021	0.001131	0.000961	0.000951	0.001123
ΔT_c [K] ^{a)}	2.11701	2.15151	2.20406	2.11155	2.33021	2.41646
$\varepsilon(\text{calor}) \Delta T_c$ [cal]	4696.49	4773.03	4889.62	4684.39	5169.48	5365.64
$\varepsilon(\text{cont}) (-\Delta T_c)$ [cal] ^{b)}	7.72	7.84	8.03	7.72	8.65	8.98
$\Delta E(\text{korr.})$ [cal] ^{c)}	1.72	1.75	1.78	1.71	1.90	1.93
$-m \Delta u_c$ (öl) [cal]	1135.55	1154.34	1389.66	1214.90	1482.02	2049.24
$-m \Delta u_c$ (Faden) [cal]	5.11	4.13	4.58	3.89	3.85	4.55
Δu_c^0 (Subst.) [cal g ⁻¹]	-10587.0	-10586.6	-10588.7	-10582.2	-10589.8	-10584.5
ΔH_c^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-4312.19	-4312.06	-4312.91	-4310.25	-4313.34	-4311.20
ΔH_f^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-80.58	-80.71	-79.87	-82.53	-79.44	-81.58

a), b), c), e) s.S. 198

Tab. 12-7 Fortsetzung

Messung	7	8	9	10	11
m (Subst.) [g]	0.331967 ^e	0.314476 ^e	0.329305 ^e	0.338769 ^e	0.346623 ^e
m (öl) [g]	0.168997	0.134668	0.154155	0.095160	0.133760
m (Faden) [g]	0.001112	0.001201	0.001082	0.001086	0.001194
ΔT_c [K] ^{a)}	2.41661	2.16475	2.33166	2.08504	2.31335
$\epsilon(\text{calor}) \Delta T_c$ [cal]	5365.99	4806.75	5177.36	4629.75	5136.70
$\epsilon(\text{cont})(-\Delta T_c)$ [cal] ^{b)}	8.93	7.82	8.56	7.54	8.55
$\Delta E(\text{korr.})$ [cal] ^{c)}	1.95	1.74	1.88	1.70	1.89
$-m\Delta u_c$ (öl) [cal]	1854.76	1478.00	1691.87	1044.39	1468.03
$-m\Delta u_c$ (Faden) [cal]	4.50	4.86	4.38	4.40	4.83
Δu_c^0 (Subst.) [cal g ⁻¹]	-10582.9	-10587.3	-10589.8	-10586.2	-10587.8
ΔH_c^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-4310.56	-4312.32	-4313.34	-4311.89	-4312.54
ΔH_f^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-82.22	-80.45	-79.44	-80.89	-80.24

a), b), c), e) s.S. 198

$$\overline{\Delta H_c^0} = -4312.05 \pm 0.31 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 = -80.72 \pm 0.31 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Tab. 12-8 Verbrennungsdaten für Ethan 7e)

Messung	1	2	3	4	5	6
m (Subst.) [g]	0.202824	0.214429	0.150719	0.341899	0.391798	0.325379
m (Öl) [g]	0.132016	0.149436	0.139885	0.106460	0.133550	0.094106
m (Faden) [g]	0.001246	0.000963	0.001101	0.001001	0.001001	0.000874
ΔT_c [K] ^{a)}	1.62249	1.76363	1.41223	2.15950	2.53100	2.02035
$\varepsilon(\text{calor}) \Delta T_c$ [cal]	3602.67	3916.08	3135.81	4795.09	5619.99	4486.11
$\varepsilon(\text{cont}) (-\Delta T_c)$ [cal] ^{b)}	5.94	6.40	4.99	8.13	9.38	7.26
$\Delta E(\text{korr.})$ [cal] ^{c)}	1.20	1.31	1.00	1.74	2.08	1.61
$-m \Delta u_c$ (Öl) [cal]	1448.89	1640.08	1535.25	1169.84	1465.73	1032.82
$-m \Delta u_c$ (Faden) [cal]	5.05	3.90	4.46	4.05	4.05	3.54
Δu_c^0 (Subst.) [cal g ⁻¹]	-10614.9	-10617.4	-10612.9	-10608.6	-10610.0	-10618.0
ΔH_c^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-4621.93	-4622.99	-4621.05	-4619.19	-4619.80	-4623.27
ΔH_f^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-95.58	-94.52	-96.45	-98.32	-97.71	-94.23

a), b), c), e) s.S. 198

Tab. 12-8 Fortsetzung e)

Messung	7	8	9	10	11	12
m (Subst.) [g]	0.349382	0.341212	0.353929	0.370357	0.353068	0.434658
m (öl) [g]	0.090141	0.106113	0.099305	0.135343	0.119716	0.129988
m (Faden) [g]	0.000994	0.000968	0.000968	0.001067	0.000945	0.000882
ΔT_c [K] ^{a)}	2.11650	2.15389	2.17969	2.43872	2.27718	2.71583
$\varepsilon(\text{calor}) \Delta T_c$ [cal]	4699.61	4782.62	4839.90	5415.08	5056.39	6030.39
$\varepsilon(\text{cont}) (-\Delta T_c)$ [cal] ^{b)}	7.65	7.81	7.95	9.02	8.35	10.22
$\Delta E(\text{korr.})$ [cal] ^{c)}	1.71	1.73	1.77	1.98	1.84	2.28
$-m\Delta u_c$ (öl) [cal]	990.52	1164.60	1089.88	1485.41	1313.90	1426.63
$-m\Delta u_c$ (Faden) [cal]	4.02	3.92	3.92	4.32	3.83	3.57
Δu_c^0 (Subst.) [cal g ⁻¹]	-10620.1	-10608.3	-10600.4	-10616.4	-10606.1	-10600.6
ΔH_c^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-4624.19	-4619.03	-4615.59	-4622.58	-4618.08	-4615.68
ΔH_f^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-93.32	-98.48	-101.91	-94.93	-99.43	-101.83

a), b), c), e) s.S. 198

$$\frac{\Delta H_c^0}{\Delta H_c^0} = -4620.28 \pm 0.83 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta H_f^0}{\Delta H_f^0} = -97.23 \pm 0.83 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Tab. 12-9 Verbrennungsdaten für Ethan 8

Messung	1	2	3	4	5	6
m (Subst.) [g]	0.343103	0.320259	0.362784	0.370972	0.366838	0.316004
m (Öl) [g]	0.103326	0.074791	0.162528	0.144677	0.125453	0.133633
m (Faden) [g]	0.001191	0.001131	0.001051	0.001101	0.001031	0.001271
ΔT_c [K] ^{a)}	2.16090	1.90923	2.54416	2.49871	2.38396	2.17774
ϵ (calor) ΔT_c [cal]	4793.87	4235.55	5644.12	5543.30	5288.71	4831.22
ϵ (cont) $(-\Delta T_c)$ [cal] ^{b)}	7.92	6.86	9.52	9.31	8.86	7.93
ΔE (korr.) [cal] ^{c)}	1.72	1.51	2.04	2.01	1.91	1.71
$-m\Delta u_c$ (Öl) [cal]	1134.01	820.84	1783.77	1587.84	1376.86	1466.64
$-m\Delta u_c$ (Faden) [cal]	4.82	4.58	4.26	4.46	4.17	5.15
Δu_c^0 (Subst.) [cal g ⁻¹]	-10669.4	-10663.2	-10648.4	-10668.7	-10669.8	-10649.1
ΔH_c^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-4945.52	-4942.61	-4935.78	-4945.17	-4945.70	-4936.08
ΔH_f^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-96.72	-99.63	-106.46	-97.07	-96.54	-106.16

a), b), c) s.S. 198

Messung	7	8	9	10	11
m (Subst.) [g]	0.323362	0.310809	0.344975	0.330740	0.315263
m (Öl) [g]	0.138579	0.093430	0.102475	0.103596	0.107681
m (Faden) [g]	0.000871	0.001161	0.000971	0.000901	0.001011
ΔT_c [K] ^{a)}	2.24194	1.95801	2.16500	2.10232	2.04761
$\varepsilon(\text{calor}) \Delta T_c$ [cal]	4973.65	4343.78	4802.97	4663.92	4542.53
$\varepsilon(\text{cont})(-\Delta T_c)[\text{cal}]^{\text{b)}}$	8.20	7.07	7.93	7.70	7.40
$\Delta E(\text{kor.})[\text{cal}]^{\text{c)}}$	1.76	1.53	1.72	1.66	1.60
$-m\Delta u_c$ (Öl) [cal]	1520.92	1026.66	1124.67	1136.98	1181.81
$-m\Delta u_c$ (Faden) [cal]	3.53	4.70	3.93	3.65	4.09
Δu_c^0 (Subst.) [cal g ⁻¹]	-10685.0	-10673.6	-10667.6	-10669.5	-10663.8
ΔH_c^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-4952.72	-4947.43	-4944.67	-4945.52	-4942.90
ΔH_f^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-89.52	-94.81	-97.57	-96.72	-99.33

a), b), c) s.S. 198

$$\frac{\Delta H_c^0}{\Delta H_f^0} = -4944.01 \pm 1.45 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta H_c^0}{\Delta H_f^0} = -98.23 \pm 1.45 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Tab. 12-10 Verbrennungsdaten für Ethan 2

Messung	1	2	3	4	5	6
m (Subst.) [g]	0.432073	0.329130	0.320821	0.373919	0.345458	0.369995
m (öl) [g]	0.109954	0.121348	0.137368	0.159935	0.114029	0.110175
m (Faden) [g]	0.001201	0.001201	0.001121	0.001131	0.001441	0.001311
ΔT_c [K] ^{a)}	2.62401	2.18515	2.22462	2.59143	2.22873	2.32790
ϵ (calor) ΔT_c [cal]	5821.15	4847.66	4935.23	5748.99	4944.36	5164.35
ϵ (cont) $(-\Delta T_c)$ [cal] ^{b)}	9.82	8.05	8.15	9.70	8.14	8.60
ΔE (korr.) [cal] ^{c)}	2.13	1.70	1.72	2.06	1.74	1.84
$-m\Delta u_c$ (öl) [cal]	1206.76	1331.81	1507.62	1755.31	1251.48	1209.18
$-m\Delta u_c$ (Faden) [cal]	4.86	4.86	4.54	4.58	5.84	5.31
Δu_c^0 (Subst.) [cal g ⁻¹]	-10685.2	-10685.2	-10688.1	-10687.4	-10689.9	-10692.3
ΔH_c^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-5553.50	-5553.48	-5555.00	-5554.63	-5555.92	-5557.18
ΔH_f^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-138.21	-138.23	-136.70	-137.07	-135.79	-134.53

a), b), c) s.S. 198

Tab. 12-10 Fortsetzung

Messung	7	8	9	10
m (Subst.) [g]	0.352306	0.366781	0.370117 ^{e)}	0.378907 ^{e)}
m (Öl) [g]	0.099742	0.111766	0.088077	0.104754
m (Faden) [g]	0.001151	0.001031	0.001167	0.001111
ΔT_c [K] ^{a)}	2.19062	2.31833	2.21720	2.34099
$\epsilon(\text{calor}) \Delta T_c$ [cal]	4859.79	5143.13	4923.20	5198.08
$\epsilon(\text{cont}) (-\Delta T_c)$ [cal] ^{b)}	8.07	8.53	8.24	8.66
$\Delta E(\text{korr.})$ [cal] ^{c)}	1.72	1.83	1.76	1.86
$-m\Delta u_c$ (Öl) [cal]	1094.68	1226.65	966.65	1149.68
$-m\Delta u_c$ (Faden) [cal]	4.66	4.17	4.73	4.50
Δu_c^0 (Subst.) [cal g ⁻¹]	-10690.4	-10683.4	-10693.4	-10689.1
ΔH_c^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-5556.18	-5552.56	-5557.71	-5555.51
ΔH_f^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-135.52	-139.14	-133.99	-136.20

a), b), c), e) s.S. 198

$$\overline{\Delta H_c^0} = -5555.17 \pm 0.53 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 = -136.54 \pm 0.53 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Tab. 12-11 Verbrennungsdaten für Ethan 10

Messung	1	2	3	4	5
m (Subst.) [g]	0.415389	0.353494	0.384256	0.397901	0.389822
m (Öl) [g]	0.018773	0.031839	0.026372	0.032309	0.030137
m (Faden) [g]	0.000961	0.000720	0.001001	0.001081	0.001001
ΔT_c [K] a)	2.00163	1.78192	1.89906	1.99026	1.94075
ϵ (calor) ΔT_c [cal]	4440.54	3953.11	4212.99	4415.32	4305.48
ϵ (cont) $(-\Delta T_c)$ [cal] b)	7.32	6.46	6.83	7.28	7.11
ΔE (korr.) [cal] c)	2.01	1.73	1.87	1.97	1.91
$-m\Delta u_c$ (Öl) [cal]	206.03	349.43	289.44	354.60	330.75
$-m\Delta u_c$ (Faden) [cal]	3.89	2.92	4.05	4.38	4.05
Δu_c^0 (Subst.) [cal g ⁻¹]	-10196.3	-10198.1	-10211.8	-10206.4	-10197.9
ΔH_c^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-2433.60	-2434.04	-2437.30	-2436.02	-2433.98
ΔH_f^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-10.79	-10.34	-7.09	-8.36	-10.40

a), b), c) s.S. 198

$$\overline{\Delta H_c^0} = -2434.99 \pm 0.72 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\overline{\Delta H_f^0} = -9.40 \pm 0.72 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Tab. 12-12 Verbrennungsdaten für Ethan 24

Messung	1	2	3	4	5	6
m (Subst.) [g]	0.37325	0.36717	0.35956	0.38631	0.43074	0.39587
m (Öl) [g]	0.02183	0.01230	0.00954	0.01801	0.03230	0.00620
m (Faden) [g]	0.00071	0.00095	0.00093	0.00121	0.00095	0.00088
ΔT_c [K] ^{a)}	1.96506	1.88771	1.83572	2.01079	2.30163	2.00166
ϵ (calor) ΔT_c [cal]	4359.41	4187.81	4072.47	4460.86	5106.07	4440.16
ϵ (cont) $(-\Delta T_c)$ [cal] ^{b)}	7.28	6.99	6.77	7.45	8.72	7.38
ΔE (korr.) [cal] ^{c)}	1.35	1.29	1.25	1.39	1.62	1.38
$-m\Delta u_c$ (Öl) [cal]	239.26	134.99	104.70	197.44	354.06	68.05
$-m\Delta u_c$ (Faden) [cal]	2.88	3.85	3.77	4.90	3.85	3.57
Δu_c^0 (Subst.) [cal g ⁻¹]	-11045.4	-11041.5	-11038.5	-11037.8	-11038.6	-11039.3
ΔH_c^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-3081.82	-3080.74	-3079.89	-3079.71	-3079.94	-3080.13
ΔH_f^0 (Subst.) [kcal mol ⁻¹]	-97.18	-98.27	-99.12	-99.29	-99.07	-98.88

a), b), c) s.S.198

$$\overline{\Delta H_c^0} = -3080.37 \pm 0.32 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\overline{\Delta H_f^0} = -98.64 \pm 0.32 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Bei allen Einwaagen ist der Luftauftrieb berücksichtigt.

- a) korrigierte Temperaturerhöhung (s. Kap. 4.1.1)
- b) $\epsilon(\text{cont})(-\Delta T_c) = \epsilon^i(\text{cont})(T_i - 25^\circ\text{C}) + \epsilon^f(\text{cont})(25^\circ\text{C} - T_f - \Delta T_{\text{korrr}})^{77})$
- c) Summe der Posten 81 - 85, 87 - 90, 93, 94 in Lit.⁷⁷⁾
- d) Verbrennung wurde in einem Quarzschälchen durchgeführt.
- e) mit Wärmekapazität aus Tab. 12-2 ausgewertet

12.3 Tabellen zu den Berechnungen der Rotationsbarrieren

In den folgenden Tabellen sind die nach MM2 berechneten Zahlenwerte aufgeführt, die den in 5.4 angegebenen Rotationsbarrieren zugrunde liegen.

In Tab. 12-13 sind die SE-Werte (relative Energien) zusammengestellt, die für die Energieminima der Diphenylethane 10 - 18 errechnet wurden.

Tab. 12-13 Relative Energien (SE)^{a)} der nach MM2 berechneten Energieminima für die Diphenylethane 10 - 18

Ethan	SE	Ethan	SE
<u>1</u>	22.4	<u>6</u>	43.3
<u>2</u>	28.5	<u>7</u>	43.7
<u>3</u>	29.4	<u>8</u>	44.3
<u>4</u>	44.3	<u>9</u>	45.6
<u>5</u>	35.5		

a) für $R^1 \neq R^2$: meso-Form; SE in kcal/mol

Diese Werte wurden dann zur Berechnung der Rotationsbarrieren mit herangezogen, wenn bei der Berechnung der relativen Energien der einzelnen Rotameren (Tab. 12-14 bis 12-17) für die willkürlich gewählten Torsionswinkel kein ähnlich tiefes SE-Minimum gefunden wurde.

Tab. 12-14 Relative Energien (SE)^{a)} bei der Rotation um die zentrale C_q-C_q-Bindung für die Diphenylethane 10 - 17

	R ¹	R ²	$\alpha =$	$\frac{-180}{+180}$	$\frac{-150}{+150}$	$\frac{-120}{+120}$	$\frac{-90}{+90}$	$\frac{-60}{+60}$	$\frac{-30}{+30}$	b)
10	CH ₃	CH ₃		22.4	23.9	27.5	24.9	23.6	24.9	27.4
11	CH ₃	C ₂ H ₅		-	-	-	-	-	-	-
12	CH ₃	1-C ₃ H ₇		28.5	30.5	34.2	30.9	29.5	31.2	35.5
13	CH ₃	i-C ₃ H ₇		-	-	-	-	-	-	-
14	CH ₃	i-C ₄ H ₉		29.4	31.4	35.2	31.9	30.5	32.3	36.6
15	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		-	-	-	-	-	-	-
16	C ₂ H ₅	1-C ₃ H ₇		44.8	46.3	51.3	46.5	46.2	47.1	53.0
17	1-C ₃ H ₇	1-C ₃ H ₇		35.5	37.4	41.3	37.9	36.5	38.5	42.9
				-	-	-	-	-	-	-
				43.3	45.2	49.4	45.4	43.9	45.8	51.8
				-	-	-	-	-	-	-
				43.7	44.9	46.9	44.1	44.7	44.2	51.5
				-	-	-	-	-	-	-
				44.3	45.6	47.3	45.0	45.6	45.4	53.4
				-	-	-	-	-	-	-

a) berechnet nach MM2; für R¹ ≠ R²; meso-Form; SE in kcal/mol

b) α: $\chi R^2-C-C-R^2$; s. Abb. 5-2

Tab. 12-15 Relative Energien (SE)^{a)} bei der Rotation um die C_q-R¹-Bindung für die Diphenylethane 15 - 18

	R ¹	R ²	β =									
			$\frac{-180}{+180}$	$\frac{-150}{+150}$	$\frac{-120}{+120}$	$\frac{-90}{+90}$	$\frac{-60}{+60}$	$\frac{-30}{+30}$	0 b)			
<u>15</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	43.3 43.6	46.6 43.8	49.2 49.6	42.6 49.2	43.9 48.8	48.9 48.6	53.0			
<u>16</u>	C ₂ H ₅	1-C ₃ H ₇	43.9 44.3	43.5 48.1	49.8 50.1	49.3 44.0	49.1 45.2	50.1 50.7	55.1			
			$\frac{-180}{+170}$	$\frac{-160}{+140}$	$\frac{-130}{+110}$	$\frac{-100}{+80}$	$\frac{-70}{+50}$	$\frac{-40}{+20}$	$\frac{-10}{0}$ b)			
<u>17</u>	1-C ₃ H ₇	1-C ₃ H ₇	45.1 45.7	44.0 50.8	48.4 48.1	50.8 44.5	50.0 47.2	50.3 54.2	54.0 56.0			
<u>18</u>	1-C ₄ H ₉	1-C ₄ H ₉	46.7 47.3	45.5 52.4	49.9 49.4	52.4 45.9	51.6 48.7	51.8 55.6	55.5 57.5			

a) s. Fußnote zu Tab. 12-14

b) β : $\chi_{C-C_q}(R^1)-C_\alpha(R^1)$; s. Abb. 5-3 (b)

Tab. 12-16 Relative Energien (SE)^{a)} bei der Rotation um die C-R²-Bindung für die Diphenylethane 11 - 18

	R ¹	R ²	$\beta =$	$\frac{-180}{+180}$	$\frac{-150}{+150}$	$\frac{-120}{+120}$	$\frac{-90}{+90}$	$\frac{-60}{+60}$	$\frac{-30}{+30}$	0	b)
<u>11</u>	CH ₃	C ₂ H ₅		28.5 28.6	31.8 32.2	37.3 35.4	36.0 31.4	36.9 32.9	37.2 35.8		40.2
<u>12</u>	CH ₃	1-C ₃ H ₇		29.5 29.5	32.9 33.2	38.4 36.4	37.1 32.3	38.2 34.0	38.4 36.9		41.4
<u>13</u>	CH ₃	1-C ₃ H ₇		44.3 44.3	44.7 49.9	49.8 52.6	49.5 51.5	47.7 51.3	49.2 53.0		54.5
<u>14</u>	CH ₃	1-C ₄ H ₉		35.6 35.7	38.9 37.3	43.6 43.2	42.9 38.9	44.7 39.3	50.0 43.2		47.9
<u>15</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		43.6 43.3	43.8 46.6	49.6 49.2	49.2 42.7	48.8 43.9	48.6 48.9		53.0
<u>16</u>	C ₂ H ₅	1-C ₃ H ₇		44.1 44.1	50.4 48.2	57.0 56.8	50.9 54.1	54.2 51.9	53.1 54.2		58.2
<u>17</u>	1-C ₃ H ₇	1-C ₃ H ₇		44.9 44.7	53.7 48.8	58.0 57.7	53.0 54.6	52.3 54.6	53.8 54.8		59.3
<u>18</u>	1-C ₄ H ₉	1-C ₄ H ₉		46.2 46.0	54.9 50.2	59.1 59.1	54.1 56.0	53.5 56.1	55.0 56.3		60.4

a) s. Fußnote zu Tab. 12-14

b) β : χ C_q-C-C_q(R²)-C_q(R²); s. Abb. 5-3 (a)

Tab. 12-17 Relative Energien (SE)^{a)} bei der Rotation um die C_q-Ar-Bindung für die Diphenylethane 10 - 18

	R ¹	R ²	γ =	$\frac{-180}{+180}$	$\frac{-150}{+150}$	$\frac{-120}{+120}$	$\frac{-90}{+90}$	$\frac{-60}{+60}$	$\frac{-30}{+30}$	0	b)
<u>10</u>	CH ₃	CH ₃		30.7 30.7	29.2 29.2	24.6 24.6	22.4 22.6	24.8 24.7	29.7 29.7		30.7
<u>11</u>	CH ₃	C ₂ H ₅		41.5 40.0	36.4 42.1	30.6 35.2	28.5 31.4	32.7 34.3	40.3 40.6		40.0
<u>12</u>	CH ₃	1-C ₃ H ₇		42.6 40.6	37.5 40.9	31.7 36.1	29.5 32.2	33.6 35.2	41.3 41.4		40.7
<u>13</u>	CH ₃	1-C ₃ H ₇		53.8 60.6	49.3 61.4	44.5 52.4	44.4 48.5	50.3 47.7	64.0 52.0		61.8
<u>14</u>	CH ₃	1-C ₄ H ₉		47.3 47.2	43.8 46.1	37.8 40.0	35.6 35.9	40.1 37.9	46.4 44.4		47.2
<u>15</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		57.3 57.3	51.7 51.7	45.1 45.1	43.3 43.9	45.1 45.1	52.3 59.4		57.0
<u>16</u>	C ₂ H ₅	1-C ₃ H ₇		62.9 58.4	57.1 55.1	47.9 48.0	43.7 44.4	49.6 50.3	60.6 58.4		58.3
<u>17</u>	1-C ₃ H ₇	1-C ₃ H ₇		60.5 51.3	59.7 55.7	49.5 48.7	44.3 45.1	50.3 51.1	61.4 61.9		59.1
<u>18</u>	1-C ₄ H ₉	1-C ₄ H ₉		65.7 58.0	60.3 57.0	50.8 50.0	45.6 46.5	51.6 52.6	62.7 58.0		60.5

a) s. Fußnote zu Tab. 12-14

b) γ: $\chi_{C-C-C_q(Ar)-C_q(Ar)}$; s. Abb. 5-4

Literaturverzeichnis

- 1) M. Gomberg, Ber. Deut. Chem. Ges. 33, 3150 (1900)
- 2) J.K. Kochi, Free Radikals Bd. 1 und 2, J. Wiley, New York 1973
- 3) C. Walling, Free Radikals in Solution, J. Wiley, New York 1957
- 4) K. Ziegler, Angew. Chem. 61, 168 (1949)
- 5) a) H. Lankamp, W.Th. Nauta und C. McLean, Tetrahedron Lett. 1968, 249
b) s. Lit. 46)
c) H. Volz, W. Lotsch und H.W. Schnell, Tetrahedron 26, 5343 (1970)
- 6) P. Jacobson, Ber. Deut. Chem. Ges. 38, 196 (1905)
- 7) F.S. D'iachkowskii, M.N. Bubnov und A.E. Shilov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 122, 629 (1958)
- 8) a) A. Burcat, G.B. Skinner, R.W. Crossley und K. Scheller, Int. J. Chem. Kinet. 5, 345 (1973)
b) D.B. Olson und W.C. Gardiner, Jr., J. Phys. Chem. 83, 922 (1979)
- 9) C. Rüchardt, Angew. Chem. 82, 845 (1970)
- 10) C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, J. Bonnekessel, H. Böck, E. Dempewolf, F.H. Gröger, V. Golzke, G. Hamprecht, K. Herwig, J. Hinz, P. Lorenz, J. Mayer-Ruthardt, J. Müller, A. Oberlinner und E. Schacht, XXIII. International Congress of Pure and Applied Chemistry, Special Lectures, S. 223, Butterworth, London 1971
- 11) C. Rüchardt und H.-D. Beckhaus, Angew. Chem. 92, 417 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 429 (1980)
- 12) R.J. Gillespie, Angew. Chem. 79, 885 (1967)
- 13) L.S. Bartell, J. Chem. Educ. 45, 754 (1968)
- 14) P.v.R. Schleyer, J.E. Williams und K.R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. 92, 2377 (1970), ΔH_f^N : $\text{CH}_3 = -10.05$; $\text{CH}_2 = -5.13$; $\text{CH} = -2.16$; $\text{C} = -0.30$ kcal/mol
- 15) H.-D. Beckhaus, unveröffentlichte Ergebnisse
a) ΔH_f^N : $\text{C}_{\text{Aryl}}(-\text{H}) = 3.28$; $\text{C}_{\text{Aryl}}(\text{C}) = 5.62$ kcal/mol, s. Lit.28)
b) $\text{H}_S(4\text{-tert. Butylphenyl-}) = 4.13$ kcal/mol

- 16) O. Ermer, Aspekte von Kraftfeldrechnungen, W. Barr Verlag, München 1981
- 17) N.L. Allinger, Adv. Phys. Org. Chem. 13, 1 (1976)
- 18) J. Slutsky, R.C. Bingham, P.v.R. Schleyer, W.C. Dickinson und H.C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 96, 1969 (1974)
- 19) H.C. Brown und R.S. Fletcher, J. Am. Chem. Soc. 71, 1845 (1949)
- 20) E.L. Eliel, Stereochemistry of Carbon Compounds, 1. Aufl., S. 163, McGraw-Hill, New York 1962
- 21) W. Duismann, R. Hertel, J. Meister und C. Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. 1976, 1820
- 22) H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. 110, 878 (1977)
- 23) a) W. Tsang, J. Chem. Phys. 44, 4283 (1966)
b) J.A. Walker und W. Tsang, Int. J. Chem. Kinet. XI, 867 (1979)
- 24) R. Winiker, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. 113, 3456 (1980)
- 25) N.L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. 99, 8127 (1977)
- 26) W. Barbe, Dissertation, Univ. Freiburg 1981
- 27) G. Hellmann, Dissertation, Univ. Freiburg 1977
- 28) G. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. 112, 1808 (1979)
- 29) Zusammenfassung: s. Lit. 11)
- 30) H.-D. Beckhaus, G. Hellmann und C. Rüchardt, Chem. Ber. 111, 72 (1978)
- 31) K. Ziegler und W. Deparade, Liebigs Ann. Chem. 567, 123 (1950)
- 32) P.D. Bartlett und J.M. McBride, Pure Appl. Chem. 15, 89 (1967)
- 33) H.-D. Beckhaus, Dissertation, Univ. Freiburg 1975
- 34) A. Klages, Ber. Deut. Chem. Ges. 35, 2633 (1902)
- 35) K. Ziegler und W. Schnell, Liebigs Ann. Chem. 437, 227 (1924)
- 36) E. Ellingboe und R.C. Fuson, J. Am. Chem. Soc. 55, 2960 (1933)
- 37) C.E. Castro und W.C. Kray, J. Am. Chem. Soc. 85, 2768 (1963)

- 38) J.H. Raley, F.F. Rust und W.E. Vaughn, J. Am. Chem. Soc. 70, 88 (1948)
- 39) R.L. Huang und L. Kum-Tatt, J. Chem. Soc. 1954, 2570
- 40) S.F. Nelson und P.D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc. 88, 137 (1966)
- 41) K.S. Skinner, H.S. Hoehster und J.M. McBride, J. Am. Chem. Soc. 96, 4301 (1974)
- 42) Organikum, 9. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970 a) S. 354 b) S. 555 c) S. 344
- 43) H.W. Geluk und J.L.M.A. Schlatman, Tetrahedron 24, 5361 (1968)
- 44) O.E. Curtis, Jr., J.M. Sandri, R.E. Crocker und H. Hart, Org. Synth. IV, 278 (1963)
- 45) F.H. Hon, H. Matsumura, H. Tanida und T.T. Tidwell, J. Org. Chem. 37, 1778 (1972)
- 46) H.A. Staab, H. Brettschneider und H. Brunner, Chem. Ber. 103, 1101 (1970)
- 47) X. Creary, J. Org. Chem. 45, 280 (1980)
- 48) J.R. Shelton, C.K. Liang und P. Kovacic, J. Am. Chem. Soc. 90, 354 (1968)
- 49) Walther, J. Pharm. Chim. 27, 476 (1938) in C.A. 32, 6237
- 50) K.-H. Eichin, Dissertation, Univ. Freiburg, in Vorbereitung
- 51) E. Breitmaier, E. Voelter, ¹³C-NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim 1974
- 52) M.S. Kharasch und M. Kleimann, J. Am. Chem. Soc. 65, 491 (1943)
- 53) J.G. Bennett und S.C. Bunce, J. Org. Chem. 25, 73 (1960)
- 54) A. Maercker und J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 88, 1742 (1966)
- 55) H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, C. Rüchardt, B. Kitschke, H.J. Lindner und H. Fritz, Chem. Ber. 111, 3780 (1978)
- 56) Übersicht: K. Mislow und M. Raban in Topics in Stereochemistry, Bd. 1, S.1, Ed. N.L. Allinger, E.L. Eliel, Wiley, New York 1967
- 57) E. Pretsch, Th. Clerc, Seibl, W. Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1976

- 58) W.J. Richter und H. Schwarz, *Angew. Chem.* 90, 449 (1978)
- 59) H.-D. Beckhaus, J. Schoch und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* 109, 1369 (1976)
- 60) H. Eyring, *Chem. Rev.* 17, 65 (1935)
- 61) R.J. Cvetanovic und D.L. Singleton, *Int J. Chem. Kinet.* 9, 481 (1977)
- 62) R. Kaiser, T. Gottschalk, *Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten*, Mannheim 1972, S. 18
- 63) R.C. Lamb und J.C. Pacifici, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 914 (1964)
- 64) J. Schmidlin, J. Wohl und H. Thommen, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 43, 1928 (1910)
- 65) O. Nuyken, J. Gerum und R. Steinhausen, *Makromol. Chem.* 180, 1497 (1979)
- 66) D. Braun, W. Brendlein und F. Quella, *Monatsh. Chem.* 110, 699 (1979)
- 67) C. Filliatre, B. Maillard und J.J. Villenave, *Thermochim. Acta* 33, 99 (1979)
- 68) J.P. Bop, C. Filliatre, B. Maillard und J.J. Villenave, *Thermochim. Acta* 43, 339 (1981) und frühere Mitteilungen
- 69) Die DSC-Messungen wurden freundlicherweise von
 - a) Herrn Kunze, Fa. Perkin Elmer
 - b) Herrn O. Nuyken, TU München
 - c) Herrn Neumann, Fa. Mettler
 durchgeführt.
- 70) R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase Bd. IV/1*, S. 102, Bibliographisches Institut, Mannheim 1965
- 71) W. Hemminger, G. Höhne, *Grundlagen der Kalorimetrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1979
- 72) O. Exner, *Progr. Phys. Org. Chem.* 10, 411 (1973)
- 73) *Combustion Calorimetry, Experimental Chemical Thermodynamics Vol. I*, S. Sunner, M. Mansson, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt 1979
- 74) *Experimental Thermochemistry*, F.D. Rossini, Interscience Publishers, New York 1956
- 75) a) S. Sunner, *Basic Principles of Combustion Calorimetry in Lit.* 73), S. 13
 b) L. Bjellerup, *Acta Chem. Scand.* 13, 1511 (1959)

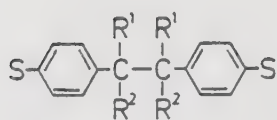
- 76) a) O. Riedel und H. Vogel, BASF AG, persönliche Mitteilung
 b) H. Klinge, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, persönliche Mitteilung
- 77) W.N. Hubbard, D.W. Scott und G. Waddington, Standard States and Corrections in a Bomb at Constant Volume, in Lit. 74), S. 75
- 78) Certificate of Analysis of Standard Sample 39i, Benzoic Acid, National Bureau of Standards, Washington DC, 1968
- 79) M. Manson und W.N. Hubbard, Reductions to Standard States in Lit. 73), S. 79
- 80) J.D. Cox, Test and Auxiliary Substances in Combustion Calorimetry, in Lit. 73), S. 57
- 81) G. Olofsson, Assignments of Uncertainties in Lit. 73), S. 137
- 82) P.D. Biddiscombe und J.F. Martin, Trans. Faraday Soc. 54, 1316 (1958)
- 83) R.S. Bradley und A.D. Care, J. Chem. Soc. 1953, 1688
- 84) H. Mackle und R.T.B. McClean, Trans. Faraday Soc. 60, 817 (1964)
- 85) E. Morawetz, J. Chem. Thermodyn. 4, 455 (1972)
- 86) Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, J.D. Cox, G. Pilcher, Academic Press, London, New York 1970
- 87) T. Clark, T.K. Knox, H. Mackle, M.A. McKervery und J.J. Rooney, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 71, 2107 (1975)
- 88) F. Mortimer und G.V. Murphy, J. Ind. Eng. Chem. 15, 1140 (1923)
- 89) H. Hoyer und W. Peperle, Z. Elektrochem. 62, 61 (1958)
- 90) A.G. Wiedemann und H.D. Vaughan, Proc. Toronto Symp. Therm. Anal. 1970, 3 ad. S. 233
- 91) L. Malaspina, R. Gigli und G. Bardi, J. Chem. Phys. 59, 387 (1973)
- 92) C.G. DeKruif, J. Chem. Thermodyn. 12, 243 (1980)
- 93) B. Stevens, J. Chem. Soc. 1953, 2974
- 94) A. Aihara, Bull. Chem. Soc. Japan 32, 1242 (1959)
- 95) E. Marti, Ciba Geigy AG, persönliche Mitteilung
- 96) A.H. Jones, J. Chem. Eng. Data 5, 196 (1960)

- 97) M. Ducros, J.F. Gruson und H. Sanier, *Thermochemica Acta* 36, 39 (1980)
- 98) a) E.G. Lovering und K.J. Laidler, *Can. J. Chem.* 38, 2367 (1960)
 b) E.G. Lovering und O.M. Nor, *Can. J. Chem.* 40, 199 (1962)
 c) J.B. Greenshield und F.D. Rossini, *J. Phys. Chem.* 62, 271 (1958)
 d) A.A. Abramzon, *Zh. Prikl. Khim.* 40, 2598 (1967);
C.A. 68, 63 343p (1968)
- 99) G. Kratt, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1976
- 100) H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselman, C. Rüchardt, B. Kitschke und H.J. Lindner, *Chem. Ber.* 113, 3441 (1980)
- 101) F.H. Westheimer in *Steric Effects in Organic Chemistry*, Kap. 12, M.S. Newman Ed., Wiley & Sons, New York 1956
- 102) a) N.L. Allinger, M.T. Tribble, M.A. Miller und D.H. Wertz, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1637 (1971)
 b) Basiswerte für Alkyl-C-Atome: D.F. DeTar und C.J. Tenpas, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 4567 (1976)
- 103) J.D. Andose und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2168 (1974)
- 104) H.-D. Beckhaus, K. McCullough, H. Fritz, C. Rüchardt, B. Kitschke, H. Lindner, A. Dougherty und K. Mislow, *Chem. Ber.* 113, 1867 (1980)
- 105) Die Röntgenstrukturanalysen wurden von H.J. Lindner an der TH Darmstadt durchgeführt
- 106) W. Littke und U. Drück, *Angew. Chem.* 91, 434 (1979)
- 107) R. Winiker, Dissertation, Univ. Freiburg 1979
- 108) S.W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, J. Wiley & Sons, New York 1976 a) S. 21 b) S. 100 c) S. 99
- 109) S. Hellmann, Dissertation, Univ. Freiburg, in Vorbereitung
- 110) J. Kaiser, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1980
- 111) F.C. James und J.P. Simons, *Int. J. Chem. Kinet.* 6, 887 (1974)
- 112) A. Shepp und K.D. Kutschke, *J. Chem. Phys.* 26, 1020 (1957)

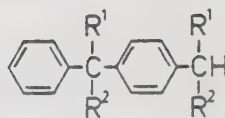
- 113) R. Hiatt und S.W. Benson, J. Am. Chem. Soc. 94, 6886 (1972)
- 114) M. Rossi und D.M. Golden, J. Am. Chem. Soc. 101, 1230 (1979)
- 115) a) K.S. Pitzer und L. Brewer (G.N. Lewis und M. Randall) 2. Ausg., McGraw-Hill, New York 1961
b) D.R. Stull, E.F. Westrum, jr. und G.C. Sinke, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, J. Wiley, New York, London, Sidney, Toronto 1969
- 116) S.W. Benson, F.R. Cruikshank, D.M. Golden, G.R. Haugen, H.E. O'Neal, A.S. Rodgers und R. Walsh, Chem. Rev. 69, 279 (1969)
- 117) C.D. Chalk, B.G. Hutley, J. McKenna, L.B. Sims und J.H. Williams, J. Am. Chem. Soc. 103, 260 (1981)
- 118) K.W. Egger und A.T. Cocks, Helv. Chim. Acta 56, 1537 (1973)
- 119) A.S. Rodgers, M.C.R. Wu und L. Kuitu, J. Phys. Chem. 76, 918 (1972)
- 120) K. Schreiner und A. Berndt, Angew. Chem. 87, 285 (1975)
- 121) J.M. Hay, J. Chem. Soc. (B) 1967, 1175
- 122) H.C. Brown, J.D. Brady, M. Grayson und W.H. Bonner, J. Am. Chem. Soc. 79, 1897 (1957)
- 123) R.T. Lagemann, B.F. Landrum, C.T. Lester, O. Milner und E.G. McLeroy, J. Am. Chem. Soc. 74, 1602 (1952)
- 124) H. Wenhaus und W. Treibs, Chem. Ber. 56, 1651 (1923)
- 125) A. Klages, Ber. Deut. Chem. Ges. 37, 2307 (1904)
- 126) E.P. Kohler, N.K. Richtmeyer und W.F. Hester, J. Am. Chem. Soc. 53, 205 (1931)
- 127) Yeramian, C.R.H. Acad. Sci. 173, 363 in Beilstein 6, II, 510
- 128) M. Protiva et al., Chem. Listy 46, 37 (1952) in C.A. 46, 8005b (1952)
- 129) H. Gilman, R.E. Fothergrill und H.H. Parker, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 48, 750 (1929)
- 130) A.D. Petrov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 63, 41 (1948) in C.A. 43, 2604 b (1949)

- 131) M.J. Craft, B.F. Landrum, E.C. Suratt und C.T. Lester, J. Am. Chem. Soc. 73, 4462 (1951)
- 132) B.F. Landrum und C.T. Lester, J. Am. Chem. Soc. 74, 4954 (1952)
- 133) C.E. Castro, J. Am. Chem. Soc. 83, 3262 (1961)
- 134) Beilstein 5, 416 (1922)
- 135) Handbuch für DSC 2, Fa. Perkin Elmer, 1979
- 136) V. Golzke, Dissertation, Univ. Freiburg 1976
- 137) Zeiss System Photometer PMQ III Gebrauchsanleitung b 50-654-d S. 60
- 138) C. Mosselmann, K.L. Churney, Calibration of Combustion Calorimeters, in Lit. 73) S. 35
- 139) Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Co., 52. Edition 1971-1972
- 140) W.D. Good und N.K. Smith, J. Chem. Thermodyn. 11, 111 (1979)
- 141) G.T. Furukuwa, R.E. McCoskey und G.J.J. King, Research Natl. Bur. Standards 47, 256 (1951)
- 142) W.D. Good, D.R. Douslin, D.W. Scott, A. George, J.L. Lacina, J.P. Dawson und G. Waddington, J. Phys. Chem. 63, 1133 (1959)
- 143) CODATA Task Group on Key Values for Thermodynamics, J. Chem. Thermodyn. 3, 1 (1971)
- 144) E.A. Guggenheim, Philos. Mag. 2, 538 (1926)
- 145) M.J. Gibian und R.C. Corley, Chem. Rev. 73, 441 (1973)
- 146) H.J. Quadbeck-Seeger, Dissertation, Univ. München 1967
- 147) M.P. Serve und A.W. Bryant, J. Org. Chem. 36, 3236 (1971)
- 148) H.-D. Beckhaus, G. Hellmann und C. Rüchardt, Chem. Ber. 111, 72 (1978)
- 149) N.L. Allinger und Y.H. Yuh, QCPE 11, 395 (1980)
- 150) J.E. Williams, P.J. Stang und P.v.R. Schleyer, Ann. Rev. Phys. Chem. 19, 531 (1968)





I



II

I					II				
		R ¹	R ²	S			R ¹	R ²	S
<u>1</u>	I	CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉	<u>14a</u>	II	CH ₃	i-C ₄ H ₉	H
<u>2</u>	I	CH ₃	C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉	<u>15</u>	I	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
<u>3</u>	I	CH ₃	1-C ₃ H ₇	t-C ₄ H ₉	<u>16</u>	I	C ₂ H ₅	1-C ₃ H ₇	H
<u>4</u>	I	CH ₃	i-C ₃ H ₇	t-C ₄ H ₉	<u>16a</u>	II	C ₂ H ₅	1-C ₃ H ₇	H
<u>5</u>	I	CH ₃	i-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	<u>17</u>	I	1-C ₃ H ₇	1-C ₃ H ₇	H
<u>6</u>	I	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉	<u>17a</u>	II	1-C ₃ H ₇	1-C ₃ H ₇	H
<u>7</u>	I	C ₂ H ₅	1-C ₃ H ₇	t-C ₄ H ₉	<u>18</u>	I	1-C ₄ H ₉	1-C ₄ H ₉	H
<u>8</u>	I	1-C ₃ H ₇	1-C ₃ H ₇	t-C ₄ H ₉	<u>19</u>	I	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	t-C ₄ H ₉
<u>9</u>	I	1-C ₄ H ₉	1-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	<u>20</u>	I	C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉
<u>10</u>	I	CH ₃	CH ₃	H	<u>21</u>	I	c-C ₃ H ₅	c-C ₃ H ₅	t-C ₄ H ₉
<u>11</u>	I	CH ₃	C ₂ H ₅	H	<u>22</u>	I	Adamantyliden		t-C ₄ H ₉
<u>12</u>	I	CH ₃	1-C ₃ H ₇	H	<u>23</u>	I	C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	H
<u>12a</u>	II	CH ₃	1-C ₃ H ₇	H	<u>23a</u>	II	C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	H
<u>13</u>	I	CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	<u>24</u>		$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{C} - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_{11} \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $		
<u>14</u>	I	CH ₃	i-C ₄ H ₉	H					

L e b e n s l a u f

Name: Günter Kratt

Geburtsdatum: 13.11.1950

Geburtsort: Tuttlingen

Familienstand: ledig

Eltern: Fritz Kratt, technischer Angestellter
Rose Kratt, geb. Manz

Grundschule: 1957 - 1961 Volksschule Tuttlingen

Gymnasium: 1961 - 1969 Gymnasium Tuttlingen

Abitur: 12.6.1969

Studium: Universität Freiburg
WS 1969/70, Chemie
WS 1971/72 - WS 1972/73, Chemie
Diplomchemiker-Vorprüfung: April 1973
SS 1973 - SS 1975, Chemie
Diplomarbeit: November 1975 - Juni 1976
Diplomchemiker-Hauptprüfung: Juni 1976

Berufsweg: 1.4.1970 - 30.9.1971 Grundwehrdienst
15.4.1974 - 1.2.1978 wissenschaftliche
Hilfskraft im chemischen Praktikum für
Mediziner und im organisch-chemischen
Fortgeschrittenen-Praktikum für Lehramts-
studenten
Seit 1.2.1978 wissenschaftlicher Ange-
stellter im organisch-chemischen Grund-
praktikum und im organisch-chemischen
Fortgeschrittenen-Praktikum



